

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 25 aprile 1915.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica matematica. — *Sulla propagazione di onde elettromagnetiche in un conduttore toroidale.* Nota II di A. SIGNORINI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

§ 9. Introducendo le espressioni (14), (17), (18) di e_0, e_1, e_{20} nella (6), e ponendo, in generale

$$I_{lm}^{(n)} = \int_0^1 J_l(x) J_m(\bar{x}) \varrho^n d\varrho,$$

si trova

$$(19) \quad Q^{(m)} = \frac{\pi \sigma b^2}{2} |\delta_{00}|^2 \left\{ 2I_{00}^{(1)} + \varphi^2 \left[\frac{3}{2} R_e \left(\frac{I_{01}^{(2)}}{kb} \right) - \frac{3}{4} I_{00}^{(1)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left| \frac{\delta_{11} - K}{\delta_{00}} \right|^2 I_{11}^{(1)} - I_{00}^{(1)} R_e \left(\frac{\delta_{11} - K}{\delta_{00}} \frac{J_2(\bar{k}b)}{J_1(\bar{k}b)} \right) + \sum_{l=2}^{\infty} \left| \frac{\delta_{1l}}{\delta_{00}} \right|^2 I_{ll}^{(2)} \right] + \dots \right\}.$$

Ne risulta che dovremo:

1°) porre

$$(20) \quad \delta_{1l} = 0 \quad (l = 2, 3, \dots);$$

2°) determinare $R_e \left(\frac{\delta_{11} - K}{\delta_{00}} \right)$ e $I_m \left(\frac{\delta_{11} - K}{\delta_{00}} \right)$ (cioè δ_{11}) in modo da minimizzare l'espressione cui si riduce, in base alle (20), il coefficiente di φ^2 .

Invero, se le δ_{1l} ($l = 1, 2, 3 \dots$) venissero scelte in modo differente, comunque si scegliessero poi le δ_{2l}, δ_{3l} ecc., sarebbe evidentemente impossibile che, almeno per valori comunque piccoli di φ , $Q^{(m)}$ venisse ad avere il minimo valore che è compatibile colle (11) e (12).

In base alla condizione di minimo sopra specificata, posto

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{I_{00}^{(1)} J_2(\bar{k}b)}{I_{11}^{(1)} J_1(\bar{k}b)},$$

si trova

$$(21) \quad \frac{\delta_{11} - K}{\delta_{00}} = \delta.$$

Dopo questo, risulta completamente determinata la e_{11} , ed anche la stessa $E_n^{(m)}$ tutte le volte che siano trascurabili le quantità dell'ordine di grandezza di φ^2 . Precisamente, in base alle (14), (17), (18), (20), (21) — a meno di termini contenenti un fattore del tipo φ^r con $r \geq 3$, o del tipo $\varphi^2 \cos r\vartheta$ con $r \geq 1$ — si ha:

$$(22) \quad E_n^{(m)} = \frac{k J e^{i n t}}{\sqrt{2} \pi \sigma b J_1(kb)} \left\{ J_0(x) + \varphi \cos \vartheta \left[\delta J_1(x) + \frac{\varrho}{2} J_0(x) \right] + \right. \\ \left. + \frac{\varphi^2}{4} \left[-J_0(x) \left(\frac{\delta J_2(kb)}{J_1(kb)} + \frac{3}{4} \right) + \varrho J_1(x) \left(\delta + \frac{3}{2kb} \right) + \frac{3\varrho^2 J_0(x)}{4} \right] \right\}.$$

Se poi poniamo

$$R = \frac{Q}{J_{eff}^2} = \text{resistenza effettiva per unità di lunghezza del conduttore},$$

dalle (13), (19), (21) segue, a meno di un errore dell'ordine di φ^3 :

$$(23) \quad R = \frac{|k|^2}{4\pi\sigma J_1(kb) J_1(\bar{k}b)} \left\{ 2I_{00}^{(1)} + \varphi^2 \left[\frac{3}{2} R_e \left(\frac{I_{01}^{(2)}}{\bar{k}b} \right) - \frac{3}{4} I_{00}^{(1)} - |\delta|^2 I_{11}^{(1)} \right] \right\}.$$

§ 10. Sarà bene di rilevare che gli integrali $I_{00}^{(1)}, I_{11}^{(1)}, R_e \left(\frac{I_{01}^{(2)}}{\bar{k}b} \right)$ possono tutti quanti esprimersi per funzioni di Bessel. Infatti ⁽¹⁾, qualunque sia l , è:

$$(24) \quad I_{ll}^{(1)} = R_e \left(\frac{\bar{k}}{kb} J_l(kb) J_l(\bar{k}b) \right).$$

Di più, qualunque siano α, β, P , vale la formola

$$(\alpha^2 - \beta^2) \int_0^P J_0(\alpha \varrho) J_1(\beta \varrho) \varrho^2 d\varrho = \alpha P^2 J_1(\alpha P) J_1(\beta P) + \\ + \beta P^2 J_0(\alpha P) J_0(\beta P) - 2\beta \int_0^P J_0(\alpha \varrho) J_0(\beta \varrho) \varrho d\varrho,$$

⁽¹⁾ Ved. loc. cit. ⁽²⁾, a pag. 1 della Nota I, § 8.

onde in particolare è

$$(25) \quad R_e \left(\frac{I_{01}^{(g)}}{kb} \right) = \frac{1}{2|k|^2 b^2} J_1(kb) J_1(\bar{k}b).$$

§ 11. Posto

$$\Psi = \Psi' + i\Psi'' = \frac{4\pi\sigma E_n^{(m)}(1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)}{cbk^2} + \text{cost},$$

dalle (2)₂ e (2)₃ segue

$$(26) \quad R_e(H_\varphi) = \frac{1}{\varrho(1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)} \frac{\partial \Psi'}{\partial \vartheta} \quad R_e(H_z) = \frac{-1}{(1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)} \frac{\partial \Psi'}{\partial \varrho},$$

ciò che prova che nel piano di S le linee $\Psi' = \text{cost}$ sono, istante per istante, le linee di forza magnetica. In base alla (22) tali linee, ed anche H_z ed H_φ risultano determinate a meno di un errore dell'ordine di grandezza di φ^2 . Senza insistere su ciò, avvertiamo che dalle (2)₃ e (22) segue, per $\varrho = 1$, l'eguaglianza

$$(27) \quad H_z(1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) = \\ = \frac{4\pi\sigma\delta_{00}e^{i\vartheta t}}{cbk^2} \left\{ kb J_1(kb) + \varphi \cos \vartheta \left[\frac{1}{2} J_0(kb) - \frac{1}{2} kb J_1(kb) - \delta kb J_1'(kb) \right] + \right. \\ \left. + \varphi^2 \left[\frac{\delta kb}{2} J_1'(kb) - \frac{1}{4} J_0(kb) - \frac{kb}{4} J_1(kb) \right] \right\},$$

colla stessa specificazione, relativamente all'ordine d'approssimazione, che vale per la (22).

§ 12. Sia $U^{(m)}$ il vettore complesso di Poynting $\left(= \frac{c}{8\pi} E^{(m)} \wedge \bar{H}^{(m)} \right)$ relativo alla $P^{(m)}$, e $\Phi^{(m)}$ il valore (indipendente da t) del flusso entrante di $U^{(m)}$ attraverso la superficie che racchiude un tratto di conduttore di lunghezza unitaria. Su tale superficie la componente di U secondo la normale interna sarà diversa da zero soltanto in quella sua parte che appartiene anche alla superficie del toro, ed ivi avrà il valore $\frac{c}{8\pi} E_n^{(m)} \bar{H}_z^{(m)}$.

Avremo dunque

$$(28) \quad \Phi^{(m)} = \frac{cb}{8\pi} \int_0^{2\pi} E_n^{(m)} \bar{H}_z^{(m)} (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) d\vartheta :$$

invero nel sistema di coordinate curvilinee (s, ϱ, ϑ) l'elemento di superficie del toro è espresso da $b ds d\vartheta (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)$.

D'altra parte, detto $T^{(m)}$ il valor medio rispetto al tempo dell'energia magnetica per unità di lunghezza del conduttore, si ha, come è ben noto,

$$Q^{(m)} = R_e(\Phi^{(m)}) \quad T^{(m)} = \frac{1}{2v} I_m(\Phi^{(m)}) ,$$

onde potremo servirci della (28) [per verificare l'esattezza dell'espressione (23) di R , e] per calcolare $T^{(m)}$, e il coefficiente d'autoinduzione effettiva interna

$$L_i = \frac{2c^2 T^{(m)}}{J^2} .$$

Introducendo nella (28) i valori per $\varrho=1$ di $E_n^{(m)}$ e di $H_z^{(m)}(1-\varrho\varphi \cos \vartheta)$ dati dalle (22) e (27), si ha:

$$(29) \quad \Phi^{(m)} = \frac{\pi \sigma b^2 \delta_{00} \bar{\delta}_{00}}{2} \left\{ -\frac{2\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) + \right. \\ \left. + \varphi^2 \left[\delta \bar{\delta} \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_1(kb) J_1'(\bar{k}b) - \frac{1}{2} \bar{\delta} \frac{kb}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1'(\bar{k}b) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \delta \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) \frac{J_2(kb)}{J_1(kb)} - \frac{1}{2} \delta \frac{J_1(kb) J_0(\bar{k}b)}{k^2 b^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3\bar{k}b}{4k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) + \frac{1}{4} \frac{J_0(kb) J_0(\bar{k}b)}{k^2 b^2} - \frac{3}{4} \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_1(kb) J_1(\bar{k}b) \right] \right\} .$$

Si ha poi

$$(30) \quad \frac{1}{2} \delta \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) \frac{J_2(kb)}{J_1(kb)} - \\ - \frac{1}{2} \delta \frac{J_1(kb) J_0(\bar{k}b)}{k^2 b^2} - \frac{1}{2} \bar{\delta} \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1'(\bar{k}b) = \\ = \frac{1}{2} R_e \left\{ \delta \frac{J_2(kb)}{J_1(kb)} \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) + \right. \\ \left. + \frac{\delta [J_1(kb) - kb J_1'(kb)]}{J_1(kb)} \frac{J_0(\bar{k}b) J_1(kb)}{\bar{k}^2 b^2} \right\} + \\ + \frac{i}{2} I_m \left\{ \left[\frac{\delta}{kb} \frac{kb J_2(kb)}{J_1(kb)} - \frac{\bar{\delta}}{\bar{k}b} \right] \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) + \right. \\ \left. + \frac{\delta J_1'(kb)}{J_1(kb)} \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(\bar{k}b) J_1(kb) \right\} = \\ = R_e \left(\delta \frac{J_2(kb)}{J_1(kb)} \right) R_e \left(\frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) \right) + \\ + i I_m \left(\frac{\delta}{kb} \right) R_e \left(\frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) \right) - \\ - i R_e \left(\frac{\delta J_1'(kb)}{J_1(kb)} \right) I_m \left(\frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) \right) .$$

Poniamo, qualunque sia l ⁽¹⁾,

$$\tilde{I}_{ll}^{(1)} = I_m \frac{\bar{k}b J_l(kb) J'_l(\bar{k}b)}{k^2 b^2}.$$

e teniamo presente la (24). Dalle (29) e (30) otterremo allora, senza difficoltà,

$$(31) \quad Q^{(m)} = R_e(\Phi^{(m)}) = \frac{\pi \sigma b^2 \delta_{00} \bar{\delta}_{00}}{2} \left\{ 2I_{00}^{(1)} + \varphi^2 \left[\delta \bar{\delta} I_{11}^{(1)} - I_{00}^{(1)} R_e \left(\frac{\delta J_2(kb)}{J_1(kb)} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{3}{4} I_{00}^{(1)} + \frac{3}{4} \frac{J_1(kb) J_1(\bar{k}b)}{|k|^2 b^2} \right] \right\},$$

$$(32) \quad T^{(m)} = \frac{1}{2} I_m(\Phi^{(m)}) = \frac{\pi \sigma b^2 \delta_{00} \bar{\delta}_{00}}{4\nu} \left\{ 2\tilde{I}_{00}^{(1)} + \varphi^2 \left[\delta \bar{\delta} \tilde{I}_{11}^{(1)} - I_{00}^{(1)} I_m \left(\frac{\delta}{kb} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \tilde{I}_{00}^{(1)} R_e \left(\frac{\delta J'_1(kb)}{J_1(kb)} \right) - \frac{3}{4} \tilde{I}_{00}^{(1)} + \frac{1}{4} \frac{J_0(kb) J_0(\bar{k}b)}{|k|^2 b^2} \right] \right\}.$$

La (31) [cfr. anche la (25)] coincide sostanzialmente colla (23); la (32) fornisce come valore di L_i

$$(33) \quad L_i = \frac{\mu}{J_1(kb) J_1(\bar{k}b)} \left\{ 2\tilde{I}_{00}^{(1)} + \varphi^2 \left[\delta \bar{\delta} \tilde{I}_{11}^{(1)} - I_{00}^{(1)} I_m \left(\frac{\delta}{kb} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \tilde{I}_{00}^{(1)} R_e \left(\frac{\delta J'_1(kb)}{J_1(kb)} \right) - \frac{3}{4} \tilde{I}_{00}^{(1)} + \frac{1}{4} \frac{J_0(kb) J_0(\bar{k}b)}{|k|^2 b^2} \right] \right\}.$$

§ 13. Studiamo il comportamento asintotico della $P^{(m)}$ al crescere indefinito di $|k|$, trascurando, secondo il solito, nel computo degli elementi locali del campo elettromagnetico le quantità dell'ordine di grandezza di φ^2 , e nel computo degli elementi globali le quantità dell'ordine di grandezza di φ^3 .

Da formole ben note segue:

$$1^\circ) \quad (34) \quad \lim_{|k|=\infty} \frac{J_0(kb)}{J_1(kb)} = - \lim_{|k|=\infty} \frac{J_2(kb)}{J_1(kb)} = \lim_{|k|=\infty} \frac{J'_1(kb)}{J_1(kb)} = i;$$

$$2^\circ) \text{ per } \varrho < 1, \text{ qualunque sia } r: \quad (35) \quad \lim_{|k|=\infty} k^r \frac{J_0(kb\varrho)}{J_0(kb)} = 0.$$

Essendo $\bar{k} = \frac{1+i}{\sqrt{2}} |k|$, dalle (34) si deduce

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{|k|=\infty} \left(\frac{|k|}{J_1(kb) J_1(\bar{k}b)} \cdot \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_0(kb) J_1(\bar{k}b) \right) = - \frac{1+i}{\sqrt{2} b} \\ \lim_{|k|=\infty} \left(\frac{|k|}{J_1(kb) J_1(\bar{k}b)} \cdot \frac{\bar{k}b}{k^2 b^2} J_1(kb) J'_1(\bar{k}b) \right) = \frac{1+i}{\sqrt{2} b}, \end{array} \right.$$

(¹) Con ciò \tilde{I}_{ll} verrà a rappresentare il valore dell'integrale

$$\frac{1}{|k|^2 b^2} \int_0^1 \varrho d\varrho \left\{ \frac{l^2}{\varrho^2} |J_l(kb\varrho)|^2 + |k|^2 |J'_l(kb\varrho)|^2 \right\}$$

[ved. loc. cit. (²), a pag. 1 della Nota I, § 8].

e, successivamente,

$$\lim_{|k|=\infty} \left(\frac{|k|}{J_1(kb) J_1(\bar{k}b)} \cdot I_u^{(1)} \right) = \lim_{|k|=\infty} \left(\frac{|k|}{J_1(kb) J_1(\bar{k}b)} \cdot \tilde{I}_u^{(1)} \right) = \frac{1}{\sqrt{2} b} \quad (l=0, 1)$$

$$\lim_{|k|=\infty} \delta = \frac{i}{2}.$$

Dopo tutto questo, le (22) e (35) permettono immediatamente di concludere che per $q < 1$, cioè nell'interno del conduttore, è $\lim_{|k|=\infty} E_n^{(m)} = 0$. Alla stessa conclusione si perverrebbe per $H_\rho^{(m)}$ ed $H_z^{(m)}$ ove se ne considerassero le espressioni effettive.

Sempre dalla (22), come espressione asintotica di $E_n^{(m)}$ alla superficie del conduttore ($q = 1$) si deduce

$$E_n^{(m)} = \frac{(1+i) e^{i\nu t}}{b c \pi} \sqrt{\frac{\pi \mu \nu}{\sigma}} (1 + q \cos \vartheta);$$

ulteriormente, dalla (27) si ha

$$\lim_{|k|=\infty} [H_z^{(m)}]_{\rho=1} = \frac{2 e^{i\nu t} J \sqrt{2}}{b c} (1 + q \cos \vartheta),$$

ed è facile il provare che, anche per $q = 1$, è

$$\lim_{|k|=\infty} H_\rho^{(m)} = 0.$$

Infine, dalle (23) e (33), tenendo conto anche della (25), si ottengono (come estensione di ben note formole di Rayleigh-Stefan) le seguenti espressioni asintotiche di R ed L_i :

$$(36) \quad \begin{cases} R = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{\nu \mu}{2 \pi \sigma c^2}} \left(1 - \frac{q^2}{2} \right) \\ L_i = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{\mu c^2}{2 \pi \sigma \nu}} \left(1 - \frac{q^2}{2} \right). \end{cases}$$

§ 14. Nel caso che $|kb|$ sia piccolo rispetto all'unità, il comportamento della $P^{(m)}$ può essere facilmente caratterizzato sostituendo, nelle formole generali già stabilite, le funzioni di Bessel coi loro sviluppi in serie ordinate per le potenze crescenti dell'argomento. Non insisteremo su questo perchè ci riserbiamo di trattare nei prossimi paragrafi il caso di un campo stazionario ($\nu = k = 0$), caso che — come dimostreremo e come del resto è da aspettarsi — si riattacca con continuità al caso generale al decrescere indefinito di ν . Ci limiteremo soltanto a scrivere le espressioni di R ed L_i per piccoli valori di $|kb|$. Tali espressioni, quando si trascurino le potenze

di $|kb|$ superiori alla 7^a (e sempre a meno di un errore dell'ordine di φ^3) sono le seguenti:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = \frac{1}{\pi \sigma b^2} \left\{ 1 + \frac{|k|^4 b^4}{192} - \frac{\varphi^2}{4} \left[1 + \frac{47 |k|^4 b^4}{4608} \right] \right\} \\ L_i = \frac{\mu^2}{2} \left\{ 1 - \frac{|k|^4 b^4}{384} - \frac{\varphi^2}{144} \left[67 - \frac{277 |k|^4 b^4}{960} \right] \right\} \end{array} \right.$$

§ 15. Per $\nu = 0$ le $(2)_2$ e $(2)_3$ danno

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \{ E_n (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) \} = \frac{\partial}{\partial \varrho} \{ E_n (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) \} = 0,$$

cioè

$$E_n = \frac{C}{1 - \varrho \varphi \cos \vartheta},$$

ove C è una quantità (indipendente da ϱ e ϑ) che è legata all'intensità $J^{(0)}$ della corrente dalla relazione

$$J^{(0)} = \sigma b^2 C \int_0^1 \varrho d\varrho \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{1 - \varrho \varphi \cos \vartheta} = \frac{2\pi \sigma b^2 C}{\varphi^2} \{ 1 - \sqrt{1 - \varphi^2} \}.$$

In conseguenza (cfr. § 4) fissato il valore di $J^{(0)}$ la condizione di minimo pel calore di Joule sarà soddisfatta da un campo elettromagnetico stazionario ($\mathbf{E}^{(m,0)}$, $\mathbf{H}^{(m,0)}$) allora e allora soltanto che sia

$$(38) \quad E_z^{(m,0)} = E_\varphi^{(m,0)} = 0 \quad E_n^{(m,0)} = \frac{\varphi^2 J^{(0)}}{2\pi \sigma b^2 (1 - \sqrt{1 - \varphi^2}) (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta)}.$$

In base alle equazioni

$$\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E}^{(m,0)} = \text{rot } \mathbf{H}^{(m,0)} \quad \text{div } \mathbf{H}^{(m,0)} = 0,$$

ciò individua il campo elettromagnetico a meno dell'aggiunta di un campo di forza newtoniano al campo magnetico.

§ 16. L'espressione ora ottenuta per $E_n^{(m,0)}$ si può anche considerare come individuata per $k=0$ dalla (4), in base alla condizione che, subordinatamente all'eguaglianza

$$(39) \quad J^{(0)} = \sigma \int_s E_n ds$$

risultì minimo

$$Q^{(0)} = \sigma \int_s E_n^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS.$$

Invero:

1°) la (4), per la sua stessa origine, è soddisfatta, quando sia $k=0$, da $E_n = E_n^{(m,0)}$;

2°) per una qualunque E_n che soddisfi alla (39) e non coincida con $E_n^{(m,0)}$, si ha:

$$\begin{aligned} \int_s E_n^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS &= \int_s \{ E_n^{(m,0)} + [E_n - E_n^{(m,0)}] \}^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS = \\ &= \int_s [E_n^{(m,0)}]^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS + \int_s [E_n - E_n^{(m,0)}]^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS + \\ &\quad + \frac{\varphi^2 J^{(0)}}{2\pi\sigma b^2(1 - \sqrt{1 - \varphi^2})} \left\{ \int_s E_n dS - \int_s E_n^{(m,0)} dS \right\} > \\ &> \int_s [E_n^{(m,0)}]^2 (1 - \varrho \varphi \cos \vartheta) dS. \end{aligned}$$

Questa osservazione prova che al decrescere indefinito di ν la $E^{(m)}$ si riduce alla $E^{(m,0)}$, purchè, s'intende, nel passaggio al limite si sostituisca J con $\frac{J^{(0)}}{\sqrt{2}}$; e in conseguenza dà modo di togliere l'indeterminazione già rilevata per la $H^{(m,0)}$, permettendo di assumere

$$(40) \quad H^{(m,0)} = \lim_{\nu=0} H^{(m)}.$$

§ 17. Per eseguire in base alla (39) il calcolo di $H_s^{(m,0)}$, $H_p^{(m,0)}$, basta, in conformità alle (26) determinare il limite di Ψ per $\nu=0$. Introducendo in Ψ l'espressione (22) di E_n , ove le funzioni di Bessel siano state sostituite coi loro sviluppi in serie e si sia posto $J/\sqrt{2} = J^{(0)}$, si trova senza difficoltà (pur di scegliere convenientemente la costante indeterminata che compare nell'espressione di Ψ):

$$\begin{aligned} (41) \quad \lim_{\nu=0} \Psi &= \frac{4J^{(0)}}{cb} \left\{ -\frac{\varrho^2}{4} + \frac{\varphi \varrho \cos \vartheta}{16} \left[\varrho^2 - \frac{1}{3} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\varphi^2}{4} \left[\frac{1}{48} + \frac{13}{48} \varrho^2 + \frac{1}{32} \varrho^4 \right] \right\}. \end{aligned}$$

Corrispondentemente si ha

$$(42) \quad \begin{cases} H_z^{(m,0)} = \frac{4J^{(0)}}{cb} \left\{ \frac{\varrho}{2} + \frac{\varphi \cos \vartheta}{16} \left[5\varrho^2 + \frac{1}{3} \right] + \frac{\varphi^2 \varrho}{8} [\varrho^2 - 1] \right\} \\ H_\rho^{(m,0)} = -\frac{4J^{(0)}}{cb} \frac{\varphi \sin \vartheta}{16} \left[\varrho^2 - \frac{1}{3} \right], \end{cases}$$

ove, come nella (41), per quello che riguarda l'ordine d'approssimazione è da mantenere la specificazione che vale per la (22). In particolare risulta dalle (42) che nel punto C $H^{(m,0)}$, è normale al piano della circonferenza direttrice del toro e in grandezza $= \frac{\varphi J^{(0)}}{12cb}$.

Le (42) possono anche servire a determinare per $\nu = 0$ l'energia magnetica e l'autoinduzione interna del conduttore. Eseguendo il calcolo si trova

$$L_i = \frac{\mu}{2} \left\{ 1 - \frac{67 \varphi^2}{144} \right\},$$

ciò che dà una verifica della $(37)_2$. Una verifica della $(37)_1$ può aversi dalle (38), in quanto, eseguendo in base ad esse il calcolo di R per $\nu = 0$, si trova

$$R = \frac{1}{2\pi\sigma b^2} \frac{\varphi^2}{1 - \sqrt{1 - \varphi^2}} = \frac{1}{\pi\sigma b^2} \left\{ 1 - \frac{\varphi^2}{4} - \dots \right\}$$

Matematica. — *Sulle soluzioni fondamentali delle equazioni integro-differenziali.* Nota II di N. ZEILON, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

6. L'espressione (IV) vale per i due tipi d'equazioni integrali, e evidentemente essa è un integrale che dovrebbe calcolarsi per mezzo del teorema del Cauchy. Il caso di un'equazione del tipo del Fredholm si complica, per la presenza dei poli della D e anche per la difficoltà di sviluppare questa funzione nella prossimità dei punti β_1, β_2 , radici dell'equazione

$$(5) \quad \left(\frac{\beta y + z}{x} \right)^2 + \beta^2 + 1 = 0.$$

Prendiamo il caso del Volterra; un residuo allora non può provenire che dalle radici β_1, β_2 , e la D si sviluppa facilmente. Sia $x > 0$, e

$$(6) \quad \beta_1 = -\frac{yz + ir}{x^2 + y^2}, \quad \frac{\beta_1 y + z}{x} = \frac{xz + iyr}{x^2 + y^2}, \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2;$$

abbiamo:

$$(7) \quad \left(\frac{\beta_1 y + z}{x} \right)^2 + \beta^2 + 1 = \frac{2ir}{x} (\beta - \beta_1)$$

nella prossimità di β_1 . Denotiamo con A l'operazione

$$A\chi(t) = \int \left[\left(\frac{\beta y + z}{x} \right)^2 f(t, \xi) + \beta^2 \varphi(t, \xi) + \psi(t, \xi) \right] \chi(\xi) d\xi,$$

e sia R il polinomio (5); facendo uso delle potenze simboliche, troviamo:

$$x(t) = \mu(t) - \frac{A\mu(t)}{R} + \frac{A^2\mu(t)}{R^2} - \dots,$$

onde

$$(8) \quad D = \varepsilon(t, \tau) - \frac{\left(\frac{\beta y + z}{x} \right)^2 f(t, \tau) + \beta^2 \varphi(t, \tau) + \psi(t, \tau)}{R} + \frac{A \left[\left(\frac{\beta y + z}{x} \right)^2 f + \beta^2 \varphi + \psi \right]}{R^2} - \dots,$$

serie uniformemente convergente, i cui termini si integrano separatamente. Nell'integrale (IV) abbiamo prima il termine

$$(9) \quad - \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon(t, \tau) \alpha \beta}{2ir(\beta - \beta_1)} = - \frac{\varepsilon(t, \tau)}{4\pi r},$$

integrando attorno al mezzopiano superiore della variabile complessa β .

I termini d'ordine superiore conterranno integrali della forma:

$$J_{h,k,l} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\left(\frac{\beta y + z}{x} \right)^{2h} \beta^{2k} d\beta}{R^{h+k+l+1}},$$

il cui calcolo non è difficile; si dimostra che:

$$(10) \quad J_{h,k,l} = \frac{1}{(2(h+k+l))!} \frac{\partial^{2(h+k+l)}}{\partial x^{2h} \partial y^{2k} \partial z^{2l}} \gamma^{2(h+k+l)-1}.$$

Per verificare questa relazione in modo rapido, se non rigoroso, osserviamo che:

$$\begin{aligned} J_{h,k,l} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha^{2h} \beta^{2k} \gamma^{2l} e^{i(\alpha x + \beta y + \gamma z)}}{(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^{h+k+l+1}} d\alpha d\beta d\gamma = \\ &= \frac{\partial^{2(h+k+l)}}{\partial x^{2h} \partial y^{2k} \partial z^{2l}} \cdot \frac{(-1)^{h+k+l}}{2\pi} \cdot \iiint \frac{e^{i(\alpha x + \beta y + \gamma z)}}{(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^{h+k+l+1}} d\alpha d\beta d\gamma = \\ &= \frac{\partial^{2(h+k+l)}}{\partial x^{2h} \partial y^{2k} \partial z^{2l}} \cdot K, \end{aligned}$$

ove

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)^{h+k+l} K = \frac{1}{2\pi} \iiint \frac{e^{(\alpha x + \beta y + \gamma z)}}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} d\alpha d\beta d\gamma = -\frac{4\pi^2}{r}.$$

Risolvendo questa ultima equazione, ritroviamo la (10).

7. Le formule del paragrafo precedente contengono la soluzione fondamentale del Volterra. Abbiamo costruita la serie seguente:

$$(V) \quad \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon(t, \tau)}{r} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m)!} \sum_{h+k+l=m} \frac{\partial^{2m}}{\partial x^{2h} \partial y^{2k} \partial z^{2l}} F_{h,k,l}(t, \tau) \right).$$

ove le funzioni $F_{h,k,l}$ sono date dalle relazioni

$$\begin{aligned} F_{h,k,l}(t, \tau) = \int [f(t, \xi) F_{h-1,k,l}(\xi, \tau) + \varphi(t, \xi) F_{h,k-1,l}(\xi, \tau) + \\ + \psi(t, \xi) F_{h,k,l-1}(\xi, \tau)] d\xi, \\ F_{1,0,0} = f; \quad F_{0,1,0} = \varphi; \quad F_{0,0,1} = \psi. \end{aligned}$$

Ora, per l'applicazione alla (I) del metodo del Green, invece di partire dalla definizione del § 2, è naturale di cercare una soluzione che per $f = \varphi = \psi = 0$ si riduce alla funzione $\frac{1}{r}$. Sarà essa una soluzione che si deduce dalla (V) integrando rispetto a τ .

Prendiamo l'equazione aggiunta del Volterra, in cui si integra fra t e θ ; scrivendo, secondo le notazioni della Memoria citata, $f(\tau, t)$, $F_{h,k,l}(\tau, t)$, invece di $f(t, \tau)$, $F_{h,k,l}(t, \tau)$, poniamo:

$$V(x, y, z | t, \theta) = -4\pi \int_t^\theta F(x, y, z | t, \tau) d\tau,$$

e allora ritroviamo la *soluzione fondamentale* del Volterra, cioè la serie

$$V = \frac{1}{r} \left(1 + r \int_t^\theta \frac{(-1)^m}{(2m)!} \sum \frac{\partial^{2m}}{\partial x^{2h} \partial y^{2k} \partial z^{2l}} F_{h,k,l}(\tau, t) d\tau \right).$$

8. Finiamo col ricordare l'applicazione del metodo dei nn. 2 e 3 a un caso più generale di equazioni integro-differenziali. Sia l'equazione

$$(VI) \quad f\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) u(t) + \int \Phi\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}; t, \tau\right) u(\tau) d\tau = \\ = Au = \varrho(x, y, z; t),$$

ove con f e Φ denotiamo funzioni intere e razionali d'ordine qualunque dei simboli di derivazione, essendo f a coefficienti costanti e Φ a coefficienti che dipendono da t e τ . Ritenendo la definizione del § 2, l'integrale fon-

damentale della (VI) si forma facilmente. Consideriamo l'equazione integrale

$$x(t) + \frac{1}{f(i\alpha, i\beta, i\gamma)} \int \Phi(i\alpha, i\beta, i\gamma; t, \tau) x(\tau) d\tau = \mu(t) = \frac{\varrho(\lambda, \mu, \nu; t)}{8\pi^3 f(i\alpha, i\beta, i\gamma)}$$

e sia $D(\alpha, \beta, \gamma; t, \tau)$ la funzione risolvente analoga alla D dell'equazione (2); l'integrale fondamentale della (VI) sarà

$$(VII) \quad F = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\alpha, \beta, \gamma; t, \tau)}{f(i\alpha, i\beta, i\gamma)} e^{i(\alpha x + \beta y + \gamma z)} d\alpha d\beta d\gamma.$$

integrale che si saprebbe discutere cogli argomenti sviluppati nei diversi casi di equazioni differenziali.

9. La proprietà fondamentale dell'integrale (VII) può verificarsi più o meno direttamente. Trattandosi della formula del Green, conviene occuparsi delle derivate d'ordine $n-1$. Ricordiamo un teorema della teoria delle equazioni differenziali ⁽¹⁾. Sia

$$f\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) = 0$$

un'equazione lineare, omogenea d'ordine n , a coefficienti costanti, a caratteristica immaginaria; e sia

$$F_{n-1} = \psi_{n-1}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) F$$

una combinazione lineare delle derivate d'ordine $n-1$ dell'integrale fondamentale F corrispondente. Consideriamo l'integrale

$$J_\sigma = \int_\sigma \varrho(\lambda, \mu, \nu) F_{n-1}(x-\lambda, y-\mu, z-\nu) d\sigma,$$

esteso a una superficie σ qualunque. Siano ξ, η, ζ i coseni direttori della normale (presa in un senso determinato) in un punto $\lambda = \bar{x}, \mu = \bar{y}, \nu = \bar{z}$ della σ ; allora attraversando la σ in modo che il punto x, y, z passante per $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$, vada nella direzione secondo la quale cresce il trinomio

$$\xi x + \eta y + \zeta z,$$

si trova che J_σ è discontinua, i suoi valori alle due faccie di σ presentando la differenza finita

$$-\frac{\psi_{n-1}(\xi, \eta, \zeta)}{f(\xi, \eta, \zeta)} \cdot \varrho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}).$$

⁽¹⁾ Vedi Zeilon, *Sur les dérivées d'ordre $n-1$ de l'intégrale fondamentale d'une équation différentielle elliptique*. Arkiv f. Matematik ecc., Stocolma 1913.

Nel caso presente, un risultato analogo si deduce cogli stessi ragionamenti della Memoria citata. Supponiamo che F_{n-1} contenga le derivate di ordine $n-1$ rispetto a x, y, z della funzione (VII) nel caso di un'equazione (VI) omogenea; troviamo che l'integrale

$$(11) \quad J_{\sigma} = \int_{\sigma} \int_{\tau} \varrho(\lambda, \mu, \nu; \tau) F_{n-1}(x - \lambda, y - \mu, z - \nu | t, \tau) d\sigma d\tau$$

presenta fra le due faccie di σ la discontinuità

$$(12) \quad \begin{aligned} A\psi(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; t) &= A\psi(t) = \\ &= - \frac{\psi_{n-1}(\xi, \eta, \zeta)}{f(\xi, \eta, \zeta)} \int_{\tau} D(\xi, \eta, \zeta, t, \tau) \varrho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \tau) d\tau = - \frac{\psi_{n-1}(\xi, \eta, \zeta)}{f(\xi, \eta, \zeta)} \cdot A(t), \end{aligned}$$

ove $A(t)$, la quale non dipende dai coefficienti della ψ , si trova, secondo la definizione di D , mediante l'equazione integrale

$$(13) \quad A(t) + \frac{1}{f(\xi, \eta, \zeta)} \int \Phi(\xi, \eta, \zeta; t, \tau) A(\tau) d\tau = \varrho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; t),$$

osservando che f e Φ sono adesso omogenee dello stesso ordine.

Abbiamo supposto l'equazione (VI) omogenea e a caratteristica non reale, cioè che la funzione $f(\alpha, \beta, \gamma)$ non si annulli mai nel campo reale; ma si può estendere il risultato in modo da renderlo valido anche in casi più generali.

Come esempio consideriamo la funzione $V(x, y, z | t, \theta)$ del Volterra; prendendo $\varrho(x, y, z; t) = -4\pi$, avremo da studiare gli integrali

$$\int_{\sigma} \frac{\partial V}{\partial x} d\sigma, \quad \int_{\sigma} \frac{\partial V}{\partial y} d\sigma, \quad \int_{\sigma} \frac{\partial V}{\partial z} d\sigma;$$

ne troviamo le discontinuità

$$\frac{-\xi}{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \cdot A, \quad \frac{-\eta}{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \cdot A, \quad \frac{-\zeta}{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \cdot A,$$

ove

$$(14) \quad A(t) + \frac{1}{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \int_t^0 [\xi^2 f + \eta^2 g + \zeta^2 \psi] A(\tau) d\tau = -4\pi.$$

Nella formula del Green, per l'equazione (I) occorre l'integrale

$$(15) \quad \int_{\sigma} \left[\frac{\partial V(t)}{\partial n} + \int_t^0 d\tau \left(\frac{\partial V(\tau)}{\partial x} \cdot f(\tau, t) \cdot \xi + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial V(\tau)}{\partial y} g(\tau, t) \cdot \eta + \frac{\partial V(\tau)}{\partial z} \psi(\tau, t) \cdot \zeta \right) \right] d\sigma,$$

la cui singolarità si calcola per conseguenza, $= 4\pi$.

Sia la σ una superficie *chiusa*; la direzione che conviene scegliere per il passaggio attraverso σ sarà quella della normale *esterna*. Ora, per un punto xyz , *esterno* rispetto a σ , si prova facilmente che l'integrale (15) è zero; se ne conclude che a un punto *interno* corrisponde il valore -4π . Ritroviamo così un risultato fondamentale nella teoria dell'equazione (I) ⁽¹⁾.

Ricordiamo, finalmente, che il metodo precedente si applica alle equazioni integro-differenziali a un numero qualunque di variabili, e che anche il simbolo $\frac{\partial}{\partial t}$ potrebbe intervenire nella f senza gravi complicazioni.

Matematica. — *Il teorema di Eulero per le funzioni di linea omogenee.* Nota della dott.^{ssa} ELENA FREDA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Matematica. — *Sopra un teorema d'unicità relativo alla equazione delle onde sferiche.* Nota di S. ZAREMBA, presentata dal Socio E. LEVI-CIVITA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sulla resistenza elettrica di una lamina in un campo magnetico.* Nota di O. M. CORBINO e G. C. TRABACCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In un precedente lavoro fu notato che la presenza di larghi elettrodi di rame, applicati al contorno di una lamina di metallo che rappresenti il fenomeno di Hall, deve dare origine ad un sistema di correnti interne, le quali, sovrapponendosi alla corrente primitiva, aumenteranno l'energia consumata, per l'effetto Joule, nella lamina. Ne risulterà un aumento della resistenza globale della lamina definita come il rapporto tra la differenza dei potenziali degli elettrodi e la corrente totale che traversa il circuito. Questo aumento è indipendente da quello dovuto alla variazione di resistenza specifica, quale si otterrebbe nel caso in cui le linee di corrente conservassero la forma primitiva; indipendente cioè dallo aumento di cui la teoria elettronica di Riecke e di Drude non rende conto, e che viene utilizzato nella spirale di Lenard per la misura dei campi magnetici.

(¹) Vedi Volterra, Memoria precedentemente citata.

Che l'aumento dell'energia consumata per l'effetto Joule, proveniente dalle correnti parassite, non debba essere trascurabile, risulta dal fatto che quelle correnti possono acquistare un'intensità rilevante, così da deprimere notevolmente l'effetto Hall lungo gli orli della lamina. Per ricercare più facilmente le variazioni di resistenza che ne derivano, conviene perciò ricorrere a una lamina di forma tale da accentuare quelle correnti parassite, come avviene, ad esempio, per un rettangolo con lati di lunghezza assai differente e nel quale gli elettrodi di rame siano saldati ai lati di maggiore lunghezza. Ma occorre, insieme, di poter misurare la variazione *normale* di resistenza della medesima lamina, in condizioni tali cioè da eliminare le perturbazioni nella forma della corrente causate dagli elettrodi.

Per realizzare le condizioni sopra esposte abbiamo proceduto nel modo seguente :

In una lamina rettangolare di bismuto, lunga 52, larga 24 e spessa 1.8 millimetri, erano saldate due lamine di rame lungo i lati maggiori. Al rame erano saldati i fili adduttori della corrente, e due fili-sonde per misurare con un galvanometro la differenza di potenziale corrispondente al passaggio di una nota intensità di corrente ; si poteva così dedurre la resistenza globale della lamina.

Indicando con r la resistenza sotto l'azione del campo, e con r_0 quella ottenuta a campo nullo, si ebbero i seguenti risultati:

campo in Gauss	r/r_0
3400	1.09
6600	1,41
10400	1,72

Furono poscia dissaldati gli elettrodi laminari, e applicati sugli orli rimasti liberi due elettrodi adduttori puntiformi, e nelle loro vicinanze due elettrodi-sonde per l'esplorazione dei potenziali, disponendoli in posizione simmetrica rispetto agli elettrodi adduttori, così da rendere trascurabile la differenza di potenziale per effetto Hall. E allo scopo di eliminare completamente l'influenza di quest'ultimo, si prese come valore della differenza di potenziale fra le sonde la media delle due deviazioni, pochissimo differenti fra loro, ottenute con campo diretto e con campo invertito. In queste condizioni la forma delle linee di corrente rimane invariata, e la variazione di resistenza osservata è del tutto dovuta al mutamento delle proprietà specifiche del bismuto sotto l'azione del campo.

Si ottenne così:

campo	r/r_0
3400	1.07
6600	1,38
10400	1.69

L'aver considerato i rapporti fra la resistenza sotto l'azione del campo e quella a campo nullo, rende indipendenti dal mutamento nella forma degli elettrodi i numeri sopra riferiti, e permette di considerarli come rapporti normali fra le resistenze specifiche del metallo con e senza campo. Si può subito riconoscere che la stessa lamina, provvista di elettrodi larghi in rame, presenta una variazione di resistenza maggiore, conformemente alla previsione.

La modificazione è nettamente superiore ai limiti entro cui possono essere garantite le misure: essa venne ritrovata con altre lamine anche di dimensioni diverse.

I risultati di queste misure permettono che si definisca una questione di un certo interesse sulle relazioni che passano fra il decorso delle linee di corrente in una lamina e la sua resistenza elettrica. Supponiamo che una

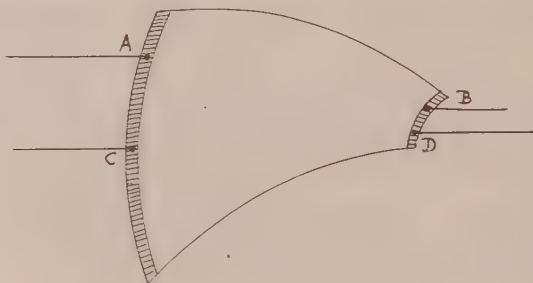


FIG. 1.

corrente traversi un disco circolare fra due elettrodi circolari concentrici: le linee di corrente saranno radiali, ma diventeranno spirali logaritmiche sotto l'azione del campo. Si supponga di tagliare il disco lungo due di queste spirali: nessuna modificazione si produrrà nella distribuzione delle correnti, e si potrà considerare, invece dell'intero disco, il settore ottenuto, a contorni spiraliformi (fig. 1). Se adesso si sopprime il campo, le linee di corrente subiranno una notevole deformazione nel settore medesimo: e se si inverte il campo, la deformazione sarà ancora più accentuata. In conseguenza, il tragitto della corrente a campo diretto e a campo invertito sarà profondamente diverso, mentre la resistenza specifica *propria del metallo* avrà lo stesso valore nei due casi. Ci si può dunque domandare: a questa profonda alterazione nel decorso delle correnti, che si produce alla inversione del campo, corrisponderà una modificazione della resistenza apparente del settore? Se sì, la resistenza globale di esso deve mutarsi allo invertire del campo.

Eseguita l'esperienza, abbiamo ottenuto un risultato assolutamente negativo.

Non è facile di dare del risultato una spiegazione intuitiva; si può solo dimostrare che esso è conseguenza necessaria della teoria generale. e. più

precisamente, che esso deriva immediatamente dal principio di reciprocità enunciato dal prof. Volterra.

Siano infatti, nel settore spiraliforme della figura, A e B i fili adduttori; C e D gli elettrodi-sonde, applicati a coppie sugli elettrodi larghi di rame. Al sistema dei quattro punti A B C D può essere applicato il principio di reciprocità, che vale anche per elettrodi estesi di resistenza nulla. E allora, quando A e B sono adduttori, e il campo è in un certo senso, si avrà fra C e D una certa differenza di potenziale; ma se si inverte il campo, e si manda la corrente tra C e D, esplorando il potenziale fra A e B si deve avere lo stesso valore di prima. Ma lo scambio degli elettrodi A B con quelli C D non può produrre alcuna differenza nei potenziali, poichè tanto gli uni quanto gli altri hanno il potenziale dei grandi elettrodi a resistenza nulla; dunque la inversione del campo non deve neanche produrre alcuna variazione nei potenziali, ciò che appunto l'esperienza rivela.

Resta così stabilito che in qualunque caso la variazione di resistenza di una lamina dovuta al campo sarà modificata per la presenza di larghi elettrodi; ma la resistenza globale deve risultare immutata, qualora s'inverta il senso del campo. Il principio di reciprocità giustifica un risultato che per via intuitiva appare inesplicabile; poichè l'inversione del campo deve certamente mutare, nel caso realizzato, il percorso nelle correnti, e, ciò non ostante, rimane invariata la resistenza della lamina.

Fisica. — *L'effetto Hall nelle leghe di tellurio e bismuto* ⁽¹⁾.

Nota di G. C. TRABACCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Fin dal 1896 Beattie ⁽²⁾, pur riconoscendo essere scarsi i dati delle sue esperienze e senza tentare di dare una legge generale, affermava potersi ritenere che vi sia nei metalli e nelle loro leghe una stretta relazione fra le proprietà termoelettriche e l'effetto Hall. Solo nel 1910 A. Smith ⁽³⁾ riprende la interessante questione studiando le leghe bismuto-antimonio, antimonio-cadmio, antimonio-zinco; e conclude favorevolmente alle idee di Beattie.

Nell'esaminare la curva della forza termoelettrica rispetto al rame, determinata recentemente da W. Haken ⁽⁴⁾ per le leghe del sistema tellurio-bismuto (a parte la nota interessante relazione, tra questa curva e quella di fusione) ⁽⁵⁾ fig. 1, si riscontra facilmente che dal punto di vista della forza

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Proc. of The Roy. Soc. of Edinbourgh (21) pag. 146.

⁽³⁾ Phils. Rev. 1910 (1).

⁽⁴⁾ Ann. der Ch. und. Phys. (32) pag. 291.

⁽⁵⁾ Monkemeyr Zeitschr. F. Anorg. chem. 46, an. 1905.

termo-elettrica il sistema tellurio-bismuto è il più notevole di quanti si conoscano finora.

Come può rilevarsi dalla fig. 2, che ho tratto dal citato lavoro di Haken, la forza termoelettrica del tellurio per aggiunta del bismuto, da principio viene abbassata in misura considerevole. A 82 % di tellurio la curva raggiunge la linea « neutra » del rame e presenta, da questo punto sino al 58 % di tellurio, valori negativi sempre crescenti; poi la curva si piega, si avvicina

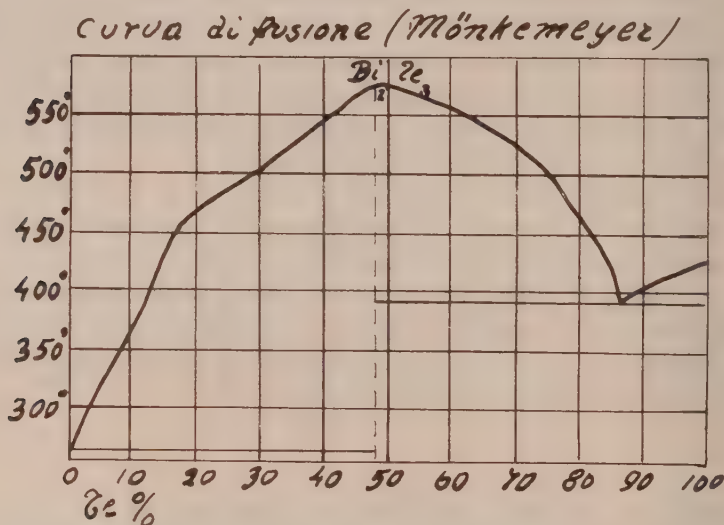


FIG. 1.

di nuovo alla linea del rame, la taglia al 50 % circa e raggiunge, con una salita oltremodo rapida, un elevato valore positivo in corrispondenza del composto $\text{Te}_3 \text{Bi}_2$; al 40 % corrispondono di nuovo valori negativi, e termina poi al valore corrispondente al bismuto puro.

Ho creduto pertanto utile di prendere in esame dal punto di vista del fenomeno di Hall le leghe del sistema tellurio-bismuto, anche perchè questi due metalli sono quelli che si trovano ai due estremi opposti, sia dalla serie termoelettrica, sia dall'effetto Hall che è per tutti e due, in valore assoluto, assai rilevante. A questo scopo ne ho preparate dodici.

I metalli puri provenivano da C. A. F. Kahlbaum. Dopo pesati, venivano messi in un crogiuolo di porcellana che veniva chiuso in un forno elettrico a resistenza riempito con un gas inerte per impedire la ossidazione. Dopo fusi, i metalli venivano mescolati bene con un opportuno agitatore e lasciati raffreddare. La lega fredda veniva estratta dal forno; e un pezzo di

essa, di grandezza conveniente, si poneva in uno stampo di grafite di forma circolare largo, mm. 22 e profondo mm. 2.

Introdotta lo stampo nel forno (sempre ripieno di gas inerte), si raggiungeva la temperatura di fusione della lega e quindi si lasciava raffreddare il tutto sino alla temperatura dell'ambiente.

In tal modo si otteneva per le diverse leghe una notevole costanza nel regime di raffreddamento.

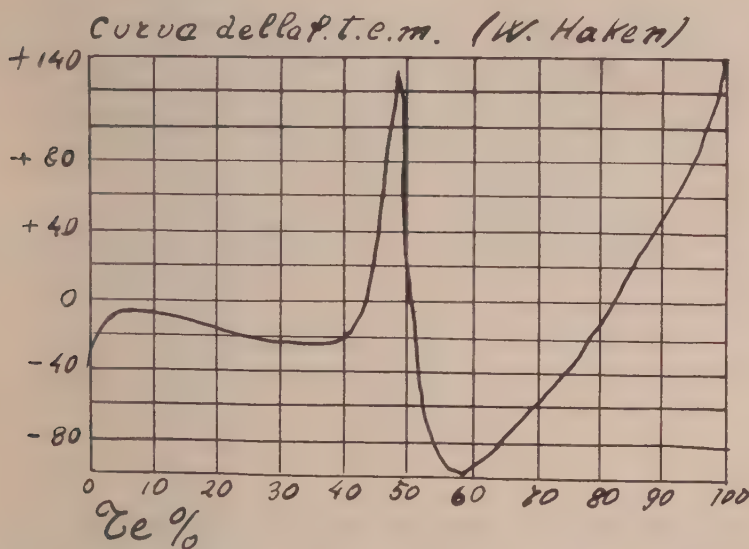


FIG. 2.

Il dischetto di lega omogenea, così ottenuto, veniva con mezzi convenienti portato allo spessore costante di mm. 1,8 e al diametro di mm. 20.

Agli estremi di due diametri ortogonali venivano saldati 4 fili di rame, che si connettevano, nel modo usuale, con una pila, ed un galvanometro per l'esame dell'effetto Hall.

Il campo, nel quale il dischetto veniva introdotto, in modo che le linee di forza lo attraversassero normalmente, era uniforme e corrispondeva a circa 11000 unità C. G. S.

L'uso di contatti puntiformi evita, come è stato recentemente dimostrato dal Volterra, le gravi perturbazioni prodotte dagli elettrodi.

Riportando come ascisse le percentuali di tellurio nella lega e per ordinate gli effetti osservati, ho ottenuta la curva della fig. 3. È evidente la concordanza di questa curva con quella trovata da Haken per la forza termoelettrica.

Bisogna tener conto che la curva stessa può essere leggermente modificata, per il fatto che, sebbene si sia lavorato con grande cura, non possono essere certo state evitate quelle cause di errore che rendono incerti i valori dell'effetto Hall nei metalli anche purissimi.

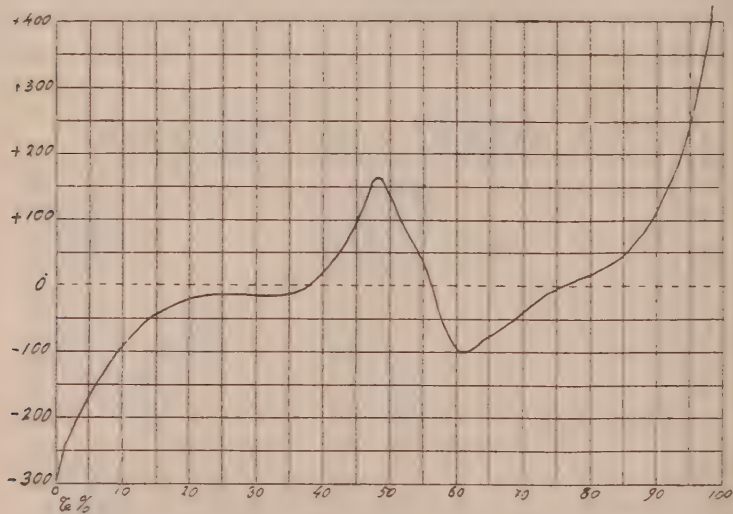


FIG. 3.

Non è lecito dai soli fatti esposti trarre delle conclusioni sulla natura dell'effetto Hall: risulta però assai probabile una strettissima relazione di esso con il potere termoelettrico e con la struttura dei conduttori.

Fisica. — *Rotazione, nel campo magnetico, di un cilindro di grafite e deduzione, per questa sostanza, del prodotto delle costanti caratteristiche di Drude.* Nota di L. TIERI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. È noto ⁽¹⁾ che un disco di bismuto, sospeso in un campo magnetico a 45° rispetto alle linee di forza di esso, riscaldato al centro con un pennello di luce, o in altro modo, tende a disporsi nella direzione delle linee di forza del campo. Invertendo il campo, l'azione non si inverte; se invece si scalda la periferia del disco, esso tende a disporsi in direzione normale alle linee di forza del campo.

(1) Corbino, Rend. Acc. Lincei, V, 20, ser. 5^a, 1° sem. 1911, pag. 569.

Indicando con α l'angolo che la normale al disco fa con le linee di forza del campo, con Q la quantità di calore che nel disco fluisce dal centro alla periferia, con H l'intensità del campo, con S la superficie totale del disco, come ha dimostrato il prof. Corbino, il momento della coppia agente sul disco è dato da:

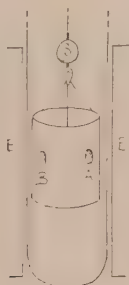
$$M = \frac{1}{2\pi} U Q S H^2 \sin 2\alpha$$

in cui U è un coefficiente caratteristico della sostanza di cui il disco è formato.

Per $\alpha = 45^\circ$:

$$M = \frac{1}{2\pi} U Q S H^2.$$

Cioè la coppia è massima quando il disco è a 45° rispetto alle linee di forza del campo.



Il coefficiente U dipende dal prodotto dello scarto della legge di Wiedemann e Franz. del coefficiente del fenomeno galvano-magnetico di Ettingshausen e della conducibilità σ della sostanza che costituisce il disco.

Ne viene di conseguenza che, per due sostanze diverse, quando siano eguali le quantità di calore che fluiscono dal centro alla periferia, le aree, e il campo, si avrà, indicando con M e M_1 i momenti delle coppie che si esercitano sui dischi, e con U e U_1 i rispettivi coefficienti delle sostanze.

$$(1) \quad \frac{M}{M_1} = \frac{U}{U_1} = \frac{\pi}{\pi_1};$$

e perciò, conoscendo per l'una sostanza il prodotto π dello scarto della legge di Wiedemann e Franz. per il coefficiente del fenomeno galvanomagnetico di Ettingshausen (effetto termico) e per la conducibilità elettrica (dal quale prodotto dipende U), e determinando sperimentalmente M e M_1 , si potrà dalla (1) ricavare il valore di π_1 : e quindi, conoscendo due dei fattori da cui dipende U , si potrà indirettamente ricavare il terzo.

2. In queste ricerche, invece di dare la forma di disco al materiale in esame, ho dato ad esso la forma di cilindro cavo. Il cilindro era sospeso fra le espansioni polari piatte $E E_1$ della grande elettrocalamita Weiss, per mezzo di un filo di bronzo fosforoso avente all'estremo inferiore una pinzetta con cui venivano afferrati 3 fili di bozzolo che reggevano il cilindro, avendo cura che il prolungamento del filo di sospensione passasse per l'asse del cilindro. Il cilindro e il filo di sospensione erano posti entro un tubo di vetro per preservare la sospensione dalle correnti di aria. L'estremità superiore del filo era fissata ad un tamburo di una bilancia di Coulomb, il quale tamburo serviva per la misura degli angoli di torsione. Le letture di piccoli angoli di torsione venivano fatte per mezzo di un raggio luminoso riflesso da uno specchietto, S rigidamente connesso col cilindro sul prolungamento dell'asse. Un fascio di luce, proveniente da una lampada ad arco, veniva concentrato nel punto medio della generatrice del cilindro, appartenente al piano tangente al cilindro a 45° rispetto alle linee di forza del campo magnetico. La forma cilindrica è certamente quella che più si presta per le mie ricerche: sia perchè, essendo tutto simmetrico, quando si eccita il campo il cilindro non subisce rotazione; sia perchè, quando il cilindro ruota sotto l'azione del flusso di calore, la zona successivamente riscaldata conserva la stessa area e la stessa orientazione rispetto al fascio luminoso.

3. Le sostanze sperimentate furono il bismuto, la grafite artificiale della « Acheson Graphite C. Niagara », l'argento ed il rame. Tali sostanze furono tornite a forma di cilindro cavo delle seguenti dimensioni: diametro esterno cm. 2,93, diametro interno cm. 2,73, altezza cm. 3,3; e vennero ricoperte esternamente di un leggero strato di nerofumo. I cilindri di rame e di argento furono provati con un campo di 6850 gauss e concentrando sul punto medio della generatrice appartenente al piano tangente al cilindro a 45° dalle linee di forza del campo, un fascio di luce proveniente da una lampada ad arco da 20 amp. a corrente continua. Tanto per l'argento quanto per il rame non ottenni alcun effetto. Sostituendo un filo di bozzolo al filo di bronzo fosforoso, ottenni delle piccole e lente rotazioni dovute verosimilmente alla variazione di permeabilità magnetica delle sostanze in esame col variare della temperatura.

Invece per la grafite l'effetto è ben netto; ed è per questa sostanza che ho paragonato l'effetto a quello del bismuto.

Per un campo costante di 3400 gauss e con un pennello di luce proveniente da una lampada ad arco ed avente sempre la stessa intensità, si ottennero per i cilindri di bismuto e di grafite i seguenti risultati:

Rotazioni in gradi del cilindro di bismuto Zona illuminata				Rotazioni in gradi del cilindro di grafite Zona illuminata			
A		B		A		B	
Campo in un senso (1)	Campo in senso contrario (2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1122°	810°	900°	764°	50'45"	53'34"	56'23"	56'23"
1116°	800°	780°	680°	53'34"	56'23"	59'13"	59'13"

Specialmente pel bismuto, le rotazioni che si ottengono invertendo il campo sono abbastanza diverse: riservandomi di esporre in seguito la causa principale a cui son dovute tali differenze, prenderò come rotazione del cilindro di bismuto la media fra le sei rotazioni ottenute: tale media è di 871°30'; la media per le sei rotazioni ottenute nelle identiche condizioni per la grafite è di 55'41". E perciò l'effetto nella grafite è 939 volte minore che non nel bismuto.

Indicando con D il valore della deviazione dalla legge di Wiedemann e Franz, con P il coefficiente del fenomeno galvanomagnetico di Ettingshausen e con σ la conducibilità riferita all'argento (dando alla conducibilità di questo metallo il valore 60), si sa che, per il bismuto,

$$D \cdot 10^3 = 308, \quad P \cdot 10^6 = 50, \quad \sigma = 0,8.$$

Quindi pel bismuto:

$$\pi = 308 \times 50 \times 0,8 = 12320$$

E indicando con π_1 il prodotto delle stesse costanti per la grafite, sarà:

$$\pi_1 = \frac{12320}{939} = 13.$$

E quindi per la grafite:

$$D \cdot 10^3 \times P \cdot 10^6 \times \sigma = 13.$$

Ponendo $\sigma = 0,09$ (numero che ci rappresenta la conducibilità della grafite ordinaria), se si potesse supporre che il coefficiente del fenomeno galvanomagnetico di Ettingshausen per la grafite artificiale sia dello stesso ordine di grandezza di quello del carbone (per cui $P \times 10^6 = 5$), si avrebbe:

$$D \cdot 10^3 = \frac{13}{0,09 \times 5} = 29.$$

Cioè, per la grafite artificiale, la deviazione dalla legge di Wiedemann e Franz sarebbe eguale a 0,029.

Mi riservo di estendere in seguito il metodo alla determinazione del prodotto delle costanti di Drude per altre sostanze, ed a stabilire quale grado di esattezza il metodo presenta.

4. Secondo la teoria elettronica, la rotazione subita dal cilindro in un determinato campo magnetico dovrebbe conservarsi la stessa invertendo il campo. Invece, specialmente pel bismuto, le due rotazioni sono alquanto diverse. Questa diversità va ricercata nel fatto che nella massa di bismuto, probabilmente a causa della sua struttura cristallina, nascono delle correnti termoelettriche, le quali favoriscono il moto del cilindro quando il campo ha una certa direzione, e l'ostacolano quando il campo agisce in direzione contraria.

L'esistenza di correnti termoelettriche nel bismuto, quando nella sua massa esiste uno squilibrio di temperatura, può mettersi in evidenza in diversi modi. Se in un disco di bismuto, disposto a 45° rispetto alle linee di forza del campo, si fa cadere un pennello di luce all'estremo posteriore del diametro orizzontale, esso si dispone in direzione normale al campo rotando di 45° nel verso degli indici di un orologio se guardato dall'alto; se invece lo stesso pennello di luce si fa cadere all'altro estremo dello stesso diametro, il disco ruota di 135° in senso contrario al precedente. Invertendo il campo, si invertono le rotazioni: e precisamente, riscaldando l'estremo posteriore del diametro, orizzontale il disco ruota di 135° in senso contrario agli indici di un orologio se guardato dall'alto; se si riscalda l'altro estremo dello stesso diametro, il disco ruota di 45° in senso contrario, disponendosi sempre in direzione normale alle linee di forza del campo. Tali rotazioni sono certamente dovute a correnti termoelettriche che circolano nella massa di bismuto. Un'altra esperienza, per mettere in evidenza queste correnti termoelettriche, è la seguente:

Un disco di bismuto presenta una piccola fenditura nella regione centrale e un forellino attraversa la massa di bismuto nella direzione del raggio del disco stesso, mettendo in comunicazione la fenditura con l'esterno. Attraverso il forellino radiale passa un filo di vetro al quale sono fissati nello stesso piano e perpendicolarmente due piccoli magnetini, uno dei quali viene a trovarsi nella fenditura, l'altro all'esterno del disco; allo stesso filo di vetro, nella parte che sporge dal disco, è fissato, oltre al magnetino, uno specchietto. Il sistema astatico è sospeso mediante un filo di bozzolo ed è protetto dalle correnti di aria da una canna di vetro chiusa superiormente con un turacciolo che serve anche a sorreggere la sospensione, ed inferiormente è ermeticamente chiuso da un turacciolo nel quale è praticato un taglio in cui s'incasta il disco di bismuto. La fenditura praticata nel bismuto è chiusa anteriormente e posteriormente da due laminette di vetro masticiate sul bismuto. Tutto il sistema è sorretto da un sostegno che poggia su un tavolo con tre viti calanti, manovrando le quali si riesce a disporre il disco verticalmente, con

che il magnetometro viene ad essere completamente libero. Essendo il disco posto nella direzione del meridiano magnetico del luogo, il piano passante per gli aghi è nel piano del disco. Concentrando, per esempio, in un punto del disco posto a destra della fenditura un fascio di luce proveniente da una lampada ad arco da 20 amp. si rivela, per mezzo di un raggio luminoso riflesso su una scala a 10 metri di distanza dallo specchietto del magnetometro, un brusco spostamento di 4 cm. Riscaldando con lo stesso fascio un punto del disco posto a sinistra della fenditura, si ha spostamento in senso contrario.

La deviazione che si ottiene è piccola, ma si può di molto ampliare intercettando periodicamente il fascio luminoso che riscalda il disco; in modo che la zona del disco rimanga illuminata quando l'ago si sposta nel senso in cui tendono a farlo deviare le correnti termoelettriche.

5. Un altro fenomeno, che forse non va trascurato in queste ricerche, è la variazione di permeabilità che i corpi subiscono col variare della temperatura. Così pel bismuto, indicando con χ' la suscettività magnetica riferita alla massa, si ha:

$$10^6 \chi' = -1,35 \{1 - 0,00115 (t - 20)\},$$

formola dovuta al Curie e applicabile per temperature t comprese fra 20° e 273° .

Dunque pel bismuto il diamagnetismo diminuisce con l'aumentare della temperatura; ne viene di conseguenza che, quando del cilindro di bismuto si riscalda la zona A o la zona B, per la diminuzione del diamagnetismo nasce una forza che agisce in senso contrario a quella dovuta al flusso di calore.

Chimica-fisica. — Sul potere elettromotore delle amalgame di calcio ⁽¹⁾. Nota II di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

In una Nota precedente ⁽²⁾ mi sono occupato del potere elettromotore delle amalgame di calcio, verso soluzioni metilalcooliche di cloruro di calcio, a -80° , soprattutto per un'indagine sulla costituzione di queste leghe concomitante a quella già compiuta con l'analisi termica ⁽³⁾.

Ho notato allora l'interesse ad estendere le ricerche alle amalgame degli altri metalli del gruppo del calcio per stabilire i rapporti esistenti fra le tensioni dei metalli stessi e quelle dei loro composti col mercurio. E ad estendere le misure stesse a solventi che avessero permesso di operare

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1914, II, 606.

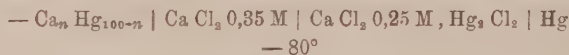
⁽³⁾ Ibidem., pag. 599.

a temperature diverse per avere un quadro più completo delle variazioni della tensione in rapporto alla costituzione della lega, come pure per un tentativo di determinare in base alle forze elettromotrici le variazioni di energia che accompagnano la formazione dei composti metallici offertici dalle amalgame stesse.

AMALGAME DI CALCIO.

I. *Forze elettromotrici in alcool metilico.* — Le misure delle forze elettromotrici riportate in questa Nota vennero compiute con un potenziometro graduato al 0,0001 di Volta e con un galvometro ⁽¹⁾ a riflessione Siemens e Halske; usando come campione un elemento a cadmio tarato.

Le misure qui sotto riportate, per le amalgame di calcio in alcool metilico, sono quelle della Nota precedente cui vennero ora aggiunte alcune nuove misure, che nella tabella seguente sono segnate con asterisco.



N.	Ca % in peso	Ca % in atomi	I		II		ϵ_R medio
			F. E. M.	ϵ_R	F. E. M.	ϵ_R	
1	0,25	1	— 1,373	— 1,158	—	—	—
2	0,51	2,5	— 1,661	— 1,446	—	—	—
3	1,06	5	— 1,702	— 1,485	— 1,674	— 1,459	— 1,473
4	1,60	7,5	—	—	— 1,616	— 1,401	—
5	2,17	10	— 1,672	— 1,457	— 1,708	— 1,493	— 1,475
6	2,77	12,5	— 1,757	— 1,542	— 1,753	— 1,538	— 1,540
7	3,40	15	— 1,820	— 1,605	— 1,812	— 1,597	— 1,601
8	4,06	17,5	— 1,815	— 1,600	— 1,812	— 1,597	— 1,599
9	4,75	20	— 1,796	— 1,581	— 1,804	— 1,589	— 1,585
10	5,48	22,5	—	—	— 1,892 *	— 1,677 *	—
11	6,24	25	— 1,948	— 1,733	— 1,968 *	— 1,753 *	— 1,743
12	7,90	30	— 2,019	— 1,804	—	—	—

Tensione del calcio a — 80°:

— Ca \mid Ca Cl ₂ 0,25 M \mid Ca Cl ₂ 0,25 M, Hg ₂ Cl ₂ \mid Hg	F. E. M.	ϵ_R
a) Calcio amalgamato	— 2,194	— 1,979
b) Calcio non amalgamato *	— 2,202	— 1,987

⁽¹⁾ Il galvanometro, data la forte resistenza interna delle coppie che vennero studiate in piridina, venne scelto con resistenza propria e sensibilità sufficienti.

L'elettrodo a calcio della coppia *a*) era costituito da una sbarretta di calcio amalgamata ad una estremità ed immersa, da questo lato, in un blocchetto di mercurio solidificato che recava il contatto di platino. Nella coppia *b*) si aveva invece una sbarretta di calcio su cui era applicato un contatto di ottone, isolato opportunamente dalla soluzione metilalcolica. Tanto la coppia *a*) quanto la *b*) mantennero la tensione costante, raggiunto il valore massimo riportato, per diverse ore.

I valori ϵ_H surriportati vennero calcolati in base all'elettrodo a cloruro di potassio e calomelano, studiato da Isgarischew ⁽¹⁾ ($\epsilon_H = +0,288$ V. a 25°) in alcool metilico. Tale elettrodo venne opposto a quello da me usato, a cloruro di calcio:

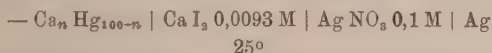
— Hg Hg ₂ Cl ₂ , Ca Cl ₂ 0.25 M KC1 0,0269 M, Hg ₂ Cl ₂ Hg +			F. E. M.	+ Hg Hg ₂ Cl ₂ , Ca Cl ₂ 0.25 M
1)	25°	25°	— 0,0346 V.	$\epsilon_H(25^\circ) = +0,253$ V.
2)	— 80°	25°	— 0,0725	" (80°) = +0,215 "

Debbo far qui notare che, per una svista nella trascrizione, nella Nota precedente, vennero invertiti i segni della coppia 2). I potenziali ϵ_H di quella Nota ⁽²⁾, dedotti in base all'elettrodo a calomelano e cloruro di calcio, vanno quindi sostituiti con gli attuali.

Le coppie 1) e 2) mantennero costante la tensione per un periodo di parecchi giorni: i valori su riportati rappresentano determinazioni nuovamente compiute.

II. *Forze elettromotrici in piridina.* — La piridina usata era quella pura del commercio, che venne mantenuta su potassa fusa per qualche giorno e poi rettificata: la frazione adoperata bolliva a 114°,7-115°. Lo ioduro di calcio era anidro, fuso; la soluzione piridica (0.0093 M) usata era pressochè satura a 15°, ed il suo titolo venne stabilito con l'analisi.

Gli elettrodi erano costruiti sul tipo di quelli adoperati per le soluzioni metilalcoliche da Isgarischew: le soluzioni piridiche vennero pure mantenute in atmosfera di idrogeno secco e depurato:



N.	Ca % in atomi	F. E. M.	N.	Ca % in atomi	F. E. M.
1	1	— 1,846	7	15	— 1,840
2	2,5	— 1,842	8	17,5	— 1,758
3	5	— 1,824	9	20	— 1,816
4	7,5	— 1,824	10	22,5	— 2,040
5	10	— 1,836	11	25	— 1,995
6	12,5	— 1,828	—	—	—

⁽¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 18 (1912), 569.

⁽²⁾ loc. cit., pag. 609, tavole I e II.

L'elettrodo a nitrato d'argento usato venne scelto in base alle misure di Abegg e Neustadt, sulle f. e. m. di coppie pure in piridina, dalle quali si rileva la costanza di un tale elettrodo⁽¹⁾. Dalle coppie da me misurate in piridina non è possibile di dedurre, in modo sia pure approssimato, i singoli potenziali ϵ_H , non possedendosi finora alcun elettrodo a potenziale noto in piridina.

Le amalgame di calcio in piridina mostrarono potenziali quasi costanti: le tensioni si elevarono gradatamente fino al valore massimo riportato, per poi discendere lentamente. Fecero eccezione, mostrandosi assai meno costanti, le amalgame dal n. 8 in poi della tabella su esposta. Maggiore variabilità ebbi nel comportamento delle seguenti coppie a calcio: il valore iniziale come è indicato, si abbassava velocemente:

— Ca Cs I ₂ 0,0093 M Ag NO ₃ 0,1 M Ag		F. E. M. a 25°	
Calcio amalgamato	}	— 2,160 dopo 4 ore	— 1,980 V.
" "		— 2,224 " 5 "	— 2,020
" non amalgamato		— 2,130 " 5 "	— 1 640

È da notarsi che a lungo le amalgame, come il calcio, si ricoprivano di un velo nerastro di una sostanza insolubile in piridina.

La tensione rapidamente decrescente del calcio, come quella incostante delle amalgame a più elevato tenore di calcio, in piridina, richiamano il comportamento analogo già osservato da altri autori per alcuni metalli e alcune amalgame in questo solvente. T. W. Rischards e R. N. J. Thomas⁽²⁾, ritornando sulle esperienze di Cadý⁽³⁾, sulle tensioni delle amalgame diluite di litio in piridina, notavano l'incostanza delle tensioni stesse. Abegg e Neustadt⁽⁴⁾ osservarono una diminuzione rapida della f. e. m. di coppie, in piridina, ad elettrodo di zinco in soluzione di cloruro di zinco, come pure per la tensione del litio nella soluzione del nitrato nello stesso solvente. Infine io ho osservato un fenomeno simile per il sodio, che nella soluzione piridica di ioduro si trasformava però rapidamente nel composto d'addizione $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ studiato recentemente da B. Emmert⁽⁵⁾.

Nel diagramma seguente, la curva I riporta i valori ϵ_H delle singole amalgame di calcio in alcool metilico a — 80°; la curva II risulta dalle f. e. m. delle varie coppie in piridina a 25°.

(¹) Z. phys. Chm. 69 (1910), 492.

(²) Z. phys. Chem. 72 (1910), pag. 182.

(³) Journ. phys. Chm., 2 (1898), 551; 3 (1899), 107. Debbo notare a proposito che H. Cadý si occupò in questi lavori anche di pile ad amalgame diluite di calcio a diversa concentrazione, con soluzioni di ioduro di calcio in piridine.

(⁴) loc. cit.

(⁵) Berichte 1914, pag. 2598.

Entrambi i diagrammi precedenti pongono in evidenza il composto CaHg_4 .

Nella curva I osserviamo il fatto, già da me discusso⁽¹⁾, della variazione della tensione a circa $12\text{Ca}:88\text{Hg}$: che invece non si manifesta nella curva II delle coppie in piridina. La fase solida $1\text{Ca}:7.9\text{Hg}$ si formerebbe quindi a temperatura inferiore e 25° : infatti, a temperatura ambiente, le amalgame rispondenti a quella concentrazione si mantengono anche a lungo semifluide. Dato, però, che l'analisi termica, fino a -75° , -80° , non ha mai rivelato alcun altro composto oltre CaHg_4 , mentre invece accenna alla presenza di fenomeni di miscibilità parziale allo stato solido fra questo com-

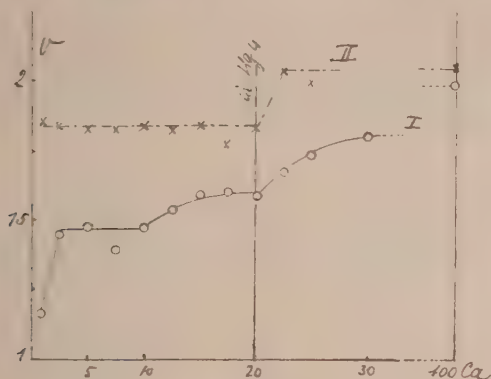


FIG. 1.

posto ed il mercurio⁽²⁾. si presenta come probabile l'ipotesi che la deviazione su accennata si debba alla presenza di soluzioni solide. A 25° il campo delle concentrazioni, in cui l'amalgama risulterebbe costituita da cristalli misti, sarebbe più ristretto; e l'osservazione del primo flesso potrebbe sfuggire all'osservazione, dato anche il comportamento poco costante degli elettrodi ad amalgame più concentrate in calcio, che si osserva in piridina.

Fenomeno consimile si verifica anche nelle amalgame di sodio: nella curva delle tensioni a -80° in alcool metilico Haber e Sack⁽³⁾, Sack⁽⁴⁾ osservarono un flesso a circa NaHg_6 , mentre l'analisi termica presenta il composto NaHg_4 ⁽⁵⁾. Nel diagramma di Schöller vi è però un indizio della presenza di cristalli misti fra NaHg_4 e mercurio, ed è probabile che l'andamento delle tensioni sia dovuto a questo fatto. Si comprende, poi, come queste curve delle f. e. m. possano assumere un andamento poco netto e nella posizione e nella forma dei flessi, a causa dell'incompleto stabilirsi dell'equi-

⁽¹⁾ loc. cit., pag. 160.

⁽²⁾ Cambi e Speroni, questi Rendiconti, 1914, II, 604-605.

⁽³⁾ Z. Elektroch. VIII (1902), 245.

⁽⁴⁾ Z. anorg. Chem. 34 (1903), 37.

⁽⁵⁾ Schöller. Z. anorg. Chem. 23 (1900), 439.

librio nella solidificazione delle amalgame stesse; a parte l'incostanza delle tensioni di fenomeni di passività che spesso si verificano.

Riassumendo, intine, dalla media delle f. e. m. dal 16 ° al 20 % atomi di calcio abbiamo per il composto CaHg_4 . e per il calcio, in alcool metilico:

— $\text{CaHg}_4 | \text{CaCl}_2 \text{ } 0,25 \text{ M} | \text{CaCl}_2 \text{ } 0,25 \text{ M}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ a $-80^\circ = -1,810 \text{ V.}$, da cui $\epsilon_H = -1,595$
 — Ca " " " " — 2,198 " — 1,983

In piridina:

— $\text{CaHg}_4 | \text{CaI}_2 \text{ } 0,0093 \text{ M} | \text{AgNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M} | \text{Ag}$ a $25^\circ = -1,825 \text{ V.}$
 — Ca " " " " = -2,117

Tenendo conto dei dati in alcool metilico, per l'incostanza della tensione del calcio in piridina, a -80° abbiamo una differenza, fra il calcio ed il composto CaHg_4 , di 0,388 Volta.

Chimica. — *Anidridi e amine da acidi α -amidati* ⁽¹⁾. Nota di F. GRAZIANI, presentata dal Corrispondente LI. BALBIANO.

In una recente Nota ⁽²⁾ il prof. L. Balbiano esponeva i risultati di ulteriori ricerche da lui compiute sull'anidrifcazione della glicocola, a complemento di quelle che già aveva fatte fino dal 1900. A ciò era stato condotto dalla pubblicazione, fatta nel 1913 dal prof. L. C. Maillard, di un volume ⁽³⁾, in cui l'autore espone tutta una sua teoria a spiegazione della formazione di anidridi degli acidi α -amidati quando questi vengano riscaldati con glicerina, e rimprovera al prof. Balbiano di non aver dato all'azione della glicerina quell'importanza che egli vi attribuisce.

Nella sua Nota il prof. Balbiano esponeva i risultati ottenuti con la glicocola eliminando, nel riscaldamento, la glicerina, ed impiegando invece idrocarburi aromatici. Per questa via egli potè « dimostrare la base poco solida dell'elegante edificio costruito dal chimico francese », poichè, sia adoperando la naftalina, sia usando il cimene come mezzi moderatori del calore, ottenne sempre l'anidrifcazione della glicocola.

Per consiglio dello stesso prof. Balbiano, io mi sono occupato di studiare il comportamento di altri acidi α -amidati, quando essi vengano riscaldati sia colla glicerina, sia in ambienti da essa differenti: ed in questa Nota espongo i risultati ottenuti coll'alanina, colla leucina, colla tirosina e colla cistina.

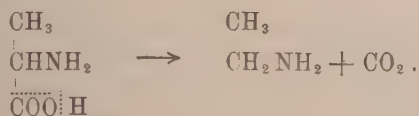
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del R. Politecnico di Torino.

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, 1914, I, 893.

⁽³⁾ *Genèse des matières protéiques et des matières humiques: action de la glycérine et des sucres sur les acides α -aminés*. Paris, Masson et C., éditeurs, 1913.

Dirò subito che, pur avendo riscontrato come la glicerina faciliti l'anidificazione, si può concludere che essa non è affatto necessaria alla formazione delle anidridi stesse. Basterebbe del resto il fatto che il prof. Balbiano è riuscito ad ottenere le anidridi della glicocolle col riscaldamento in naftalina e in cimene, e nelle stesse quantità che colla glicerina, per dedurne che tutta la bella ipotesi del Maillard è basata molto sul fantastico. Per conto mio ho potuto ottenere l'anidride dell'alanina riscaldandola con difenilmetano o con acenaftene; dalla leucina, riscaldata con difenilmetano, ho ottenuto in un caso piccole quantità di una sostanza, che dall'aspetto e dal punto di fusione mi sembrò di poter riconoscere per anidride; collo stesso mezzo moderatore del calore non mi è stato invece possibile ottenere le anidridi colla tirosina e colla cistina. Con quest'ultima, del resto, nemmeno riscaldando colla glicerina, sono riuscito ad isolare composti puri e definiti, la decomposizione essendo molto avanzata e profonda.

Più in particolare dirò che, mentre l'alanina riscaldata con glicerina a 170-175° per 7 ore dà la ciclo-alanil-alanina col rendimento del 60 %, riscaldata con difenilmetano alla stessa temperatura anche per 26 ore, non dà affatto anidride, ma si osserva soltanto una lenta decomposizione in etilamina e anidride carbonica:



Innalzando la temperatura, aumenta la decomposizione in questo senso, tanto che nei casi più favorevoli il rendimento in etilamina può raggiungere fino l'80 % del teorico: ma in pari tempo si può constatare anche la formazione della ciclo-alanil-alanina. Certo questa è in quantità assai inferiore a quella che si ottiene quando il riscaldamento si faccia con glicerina, non raggiungendo, nelle migliori condizioni, che appena il 9 % del teorico. Ma tutto ciò mi sembra spiegabilissimo, quando si pensi che, nella glicerina, tanto l'alanina quanto l'anidride sono assai più solubili che in difenilmetano: e ciò evidentemente facilita assai la reazione, permettendo di mantenere più bassa la temperatura. Dovendo, col difenilmetano o coll'acenaftene, riscaldare maggiormente, si entra nella zona di temperatura in cui la decomposizione dell'alanina va nel senso della formazione di etilamina con eliminazione di CO₂: e ciò spiega l'alto rendimento in etilamina e il basso in anidride.

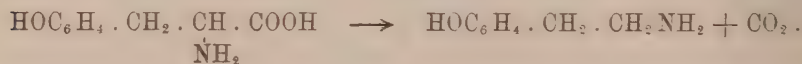
Il caso è, del resto, assai analogo a ciò che avviene per la sarcosina. Il Mylius (1) ha potuto ottenere l'anidride della sarcosina riscaldando quest'acido

(1) Ber. d. d. chem. Gesellsch., 17, 286 (1884).

alla sua temperatura di fusione, a 220°, senza l'intervento di alcun disidratante, e contemporaneamente ha osservato una parziale decomposizione in dimetilamina e CO₂; il Maillard ha ottenuto la ciclo-sarcosil-sarcosina riscaldando l'acido a soli 170-175° con glicerina, « dont la présence », ammette l'A. a pag. 227 del suo volume, « a pour effet d'abaisser la température d'anhydrisation ». Anche nel riscaldamento colla glicerina, l'A. ha potuto constatare una leggerissima decomposizione in dimetilamina e CO₂: ma la frazione di sarcosina che a 170-175° subisce tale decomposizione è addirittura minima, mentre è più notevole a 220°.

Pel caso della leucina, come già ho accennato, non potei identificare in modo preciso, nel riscaldamento con difenilmetano, la formazione di anidride: ciò forse perchè la temperatura di decomposizione in amina e CO₂ è, per la leucina, più bassa che non per l'alanina. Infatti, mentre per questa, nel riscaldamento con glicerina a 170-175°, non ho potuto riscontrare sviluppo di vapori ammoniacali, ciò invece mi è accaduto colla leucina: oltre l'odore di cacao torrefatto indicato dal Maillard, ho potuto distintamente sentire (e l'ha notato anche il chimico francese) l'odore di isoamilamina, e durante tutto il riscaldamento si sono svolti vapori che reagiscono alcalino: e forse la piccola frazione di sostanza che il Maillard ha potuto raccogliere sulle pareti del tubo quando questo era abbastanza lungo, era carbonato di isoamilamina, che poi nei trattamenti successivi si eliminava, essendo l'amina assai volatile: dico questo, perchè a me non è stato possibile di verificare deposito di anidride fuori della glicerina, come ammetterebbe il chimico francese.

La tirosina si comporta analogamente alla leucina: riscaldata colla glicerina dà in prevalenza l'anidrificazione, e solo in piccola quantità si forma l'amina: mentre però questa è addirittura minima e svelabile solo dall'odore e dalla reazione alcalina dei vapori quando il riscaldamento si fa a 170-180°, aumenta sino a poterne isolare una piccola quantità quando si aumenti la temperatura. Adoperando poi il difenilmetano in luogo della glicerina, si ottiene l'ossifenil-etilamina, nella quantità quasi teorica:



Infine, come ho già accennato, alcuni tentativi fatti colla cistina, riscaldandola sia con glicerina, sia con difenilmetano, non mi hanno condotto ad alcun risultato positivo. In ambedue i casi la cistina subisce una profonda decomposizione, per cui si ha sviluppo di H₂S, di NH₃, di CO₂, deposito di solfo, e un residuo carbonioso: ma ogni tentativo per isolare o un'anidride o un'amina solforata, è stato vano. Non posso però escludere assolutamente che si formino piccole quantità di queste sostanze, per quanto non possano essere che minime, dato che la maggior parte dello solfo si riscontra o libero o svolto sotto forma di H₂S: e d'altra parte sarebbe assai difficile l'isolarle,

dato lo stato d'impurezza in cui si trovano alla fine della reazione. e le piccole quantità di sostanza con cui si è lavorato.

Da quanto ho brevemente suesposto, mi sembra di poter confermare che per la formazione delle anidridi degli acidi α -amidati non è necessaria la presenza della glicerina. Essa, come mezzo moderatore di calore. per la sua avidità per l'acqua e pel fatto che un poco scioglie sia gli acidi amidati sia le loro anidridi. facilita maggiormente l'anidrifcazione. permettendo di operare a temperature più basse: ma in realtà non si tratta che di temperatura. Per ciascuno di questi acidi amidati esisterà una temperatura (più bassa) alla quale sarà massima l'anidrifcazione. ed una (più elevata) alla quale sarà massima invece la formazione dell'amina: ad ogni temperatura intermedia saranno possibili le due reazioni insieme. È evidente che quando intervenga un altro agente a facilitare una delle reazioni. questa prevarrà anche in un intervallo di temperatura fuori della sua zona propria: tale è il caso della glicerina. che. avida di acqua e in parte solvente. facilita la formazione dell'anidride.

PARTE SPERIMENTALE.

Alanina. — L' α -alanina adoperata era sintetica. della Ditta C. A. F. Kahlbaum: si presentava in belle fogliette bianchissime, di sapore dolce, e fondeva a $283-284^{\circ}$ con decomposizione.

Innanzi tutto ho preparato della ciclo-alanil-alanina col procedimento del Mailiard: l'ho ottenuta con rendimento presso a poco identico a quello del chimico francese: purificata per cristallizzazione dall'alcool. si presenta in begli aggetti bianchi. P. F. $279-280^{\circ}$ (non corr.). Durante il riscaldamento dell'alanina con glicerina a $170-175^{\circ}$ non ho constatato sviluppo di vapori ammoniacali.

In seguito mi sono occupato di vedere quale fosse il comportamento dell'alanina. quando essa venga riscaldata con degli idrocarburi: e fra questi il difenilmetano si è mostrato il più conveniente.

Il difenilmetano impiegato era della Ditta Th. Schuchardt: bolliva tra 256° e 262° a 735^{mm} ; siccome fonde a 26° . si può facilmente averlo liquido, e così maneggiarlo più comodamente.

Il riscaldamento si faceva in provette lunghe 30-32 cm., del diametro interno di 20-22 mm., e chiuse con tappo pel quale passava un tubo più stretto circa 6 mm. e altrettanto lungo. allo scopo di condensare i vapori di difenilmetano od altri prodotti volatili che eventualmente si formassero. Per mezzo poi di un altro tappo forato s'introduceva il tubo più largo nella stufa. per circa metà della sua lunghezza: per un altro foro del tappo stesso passava un termometro che indicava la temperatura di riscaldamento.

Con un saggio preliminare. nel quale gr. 0.5 di alanina vennero riscaldati per 3 ore con cc. 10 di difenilmetano, aumentando lentamente la tem-

peratura fino a 265° , ho potuto stabilire la sublimazione di carbonato di etilamina ⁽¹⁾ nella parte fredda del tubo, e la formazione di un poco dell'anidride, che cristallizza in aghetti dal difenilmetano raffreddato: inoltre durante tutto il riscaldamento si è avuto sviluppo di vapori ammoniacali, e nella parte media del tubo si è depositata una piccola quantità di alanina sublimata.

Col variare le condizioni del riscaldamento, si ottengono risultati assai differenti.

Così ad es., mantenendo anche per un tempo complessivo di 26 ore una miscela di gr. 1 di alanina con cc. 15 di difenilmetano ad una temperatura di $170-175^{\circ}$, si nota continuamente un lento sviluppo di etilamina; ma quasi la metà dell'acido rimane inalterato, e non mi è riuscito di isolare nemmeno tracce di anidride.

Risultati assai migliori si ottengono, qualora si riscaldi a temperature più elevate.

Sempre con 1 gr. di alanina riscaldato rapidamente fino a 270° (in meno di 2 ore), si ottenne una soluzione completa; e per raffreddamento si formarono in seno al difenilmetano dei fiocchetti assai leggeri, costituiti da aghetti finissimi che raccolti su filtro, liberati completamente dall'idrocarburo con ripetuti lavaggi con benzolo bollente, e poi seccati a 100° , ammontavano a gr. 0.07. Si sciolgono in acqua calda, lasciando un piccolissimo residuo (forse una polianidride); e la soluzione acquosa, bollita con ossido di rame precipitato, non dà affatto colorazione azzurra. Per evaporazione del solvente si riottengono degli aghetti bianchi, solubili in alcool bollente: come si vedrà fra breve, sono della ciclo-alanil-alanina.

D'altra parte, sulle pareti della parte superiore del tubo si era depositata una massa cristallina bianca, soffice, di odore pungente: ammontava a gr. 0.64: era solubilissima in acqua, e con HCl dava forte effervescenza con sviluppo di CO_2 . La soluzione cloridrica, concentrata e seccata nel vuoto su acido solforico e calce sodata lascia come residuo dei begli aghi bianchi, che l'analisi ha mostrato essere cloridrato di etilamina.

Durante il riscaldamento, avendo fatto gorgogliare i vapori in una soluzione di acido cloridrico diluita e in acqua di barite, questa ha dato intorbidamento indicandomi lo sviluppo di CO_2 , e per evaporazione dell'altra ho potuto isolare gr. 0.02 di cloridrato di etilamina. Infine nella parte media del tubo erano sublimati gr. 0.03 di alanina inalterata.

In altre condizioni di riscaldamento le quantità di anidride ottenuta variarono da gr. 0.015 a gr. 0.06, sempre lavorando con 1 gr. di alanina. Il miglior rendimento in carbonato dell'amina (gr. 0.80), l'ottenni introducendo il tubo nella stufa a 140° , poi riscaldando lentamente (nello spazio

(1) Limpricht u. Schwanert (Lieb. Ann. 102, 297) ottennero già, colla distillazione secca dell'alanina, la formazione di etilamina: ma non dicono con quale rendimento.

di 1 ora) fino a 260°, e per un'altra ora fra 260° e 267°. In queste condizioni si ebbero soltanto gr. 0.03 di anidride, e gr. 0,03 di alanina rimasero inalterati.

Risultati del tutto analoghi ottenni usando acenaftene in luogo del difenilmetano. Si ha però l'inconveniente che, nel raffreddamento, l'idrocarburo si rapprende in una massa durissima, che poi più difficilmente si riesce ad eliminare coi lavaggi con benzolo.

Tutte le porzioni di ciclo-alanil-alanina ottenute nelle diverse preparazioni, furono riunite e cristallizzate dall'alcool: si ebbe l'anidride pura in aghetti bianchi, che fondevano a 277-278° (non corr.: il Maillard dà come P. F. 282-282°.5 corr).

All'analisi, gr. 0,1850 di sostanza diedero gr. 0,3456 di CO₂ e gr. 0.1186 di H₂O .

	Trovato	Calcolato per C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂
C %	50,94	50,70
H %	7,12	7,04

D'altra parte si riunirono tutte le porzioni di cloridrato di etilamina ottenuto sciogliendo il carbonato in acido cloridrico: dopo purificazione per cristallizzazione dall'acqua, si trasformò nel cloroplatinato, che si presenta in fogliette giallo-aranciate.

gr. 0,1644, calcinati, lasciarono come residuo gr. 0.0640 di Pt.

gr. 0,1706 diedero cc. 8.4 di N, letti su KOH a 19° e 734^{mm}.

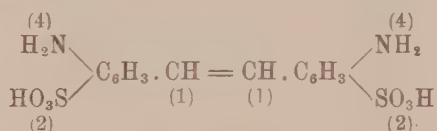
	Trovato	Calcolato per (C ₂ H ₅ .NH ₂ .HCl) ² PtCl ⁴
Pt %	38,93	39,03
N %	5,44	5,60

In una prossima Nota riferirò i risultati sperimentali ottenuti colla leucina, colla tirosina e colla cistina.

Chimica-fisica. — *Sulle velocità delle trasformazioni fototrope e i loro coefficienti di temperatura con luci monocromatiche* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e A. ZAZZARONI, presentata del Socio G. CIAMICIAN.

I. In una Nota precedente ⁽²⁾ si è potuto dimostrare, con sufficiente approssimazione, che i processi di coloramento, alla luce, di due sostanze fototrope, la saliciliden- β -naftilamina ed il fenilidrazone della benzaldeide, seguono la legge di massa come reazioni monomolecolari e che lo scoloramento per opera del calore ha luogo secondo quanto richiede una reazione bimolecolare.

Ben lontani dal voler generalizzare tali conclusioni per altre sostanze fototrope, abbiamo creduto conveniente di esaminare sotto il medesimo punto di vista altri corpi appartenenti ad altro tipo, che nettamente si staccasse da quelli finora considerati. A tale scopo giunsero assai a proposito le osservazioni di Stobbe e Mallison ⁽³⁾ sopra una nuova serie di derivati fototropi provenienti dall'acido p.p.diamido-stilben-o.o.disolfonico:



Basta trasformare quest'acido nei suoi derivati acetilici e benzoilici per ottenere composti fototropi, come lo sono i loro sali potassici, sodici ed altri.

Sulla fototropia di queste sostanze ha un'azione determinante, secondo i detti autori, l'ossigeno; ma non si può vedere se trattasi di azione chimica, cioè se questo gas si combini oppure se agisca cataliticamente, perchè bastano delle tracce minime di ossigeno a far comparire la fototropia.

Per le nostre esperienze abbiamo scelto il sale sodico del diacetilderivato, che si colora intensamente in rosso porpora.

Ma prima di render conto delle misure di velocità, vogliamo dire della preparazione di queste sostanze, per la ragione che gli autori citati non hanno dato indicazioni. Siamo partiti dal p.nitrotoluolo, che venne trasformato in

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ M. Padoa e T. Minganti, questi Rendiconti, 1913, III, 500.

⁽³⁾ Berichte, 1913, pag. 1226.

acido p.nitrotoluolsolfonico trattandolo con acido solforico fumante, per qualche giorno, a moderato calore. Per averlo puro, si diluisce con acqua, si satura con carbonato di bario, si cristallizza il sale di bario dall'acqua, e si mette in libertà l'acido con acido solforico.

Questa sostanza fonde, anidra, a 130°, e, idratata ($2\text{H}_2\text{O}$), a 133°; essa venne ossidata facilmente ad acido p.p.dinitrostilbendisolfonico con soda e ipoclorito sodico (¹). Per la riduzione, si sarebbe potuto impiegare il metodo elettrolitico, ma abbiamo pensato di ricorrere al solfato ferroso in presenza di ammoniacca, che si presta bene per l'analogia riduzione dell'acido o.nitrocinnamico (²). Questo metodo ci servì egregiamente: in una soluzione acquosa concentrata di ammoniacca sciogliemmo una parte di acido dinitrostilbendisolfonico e versammo tale soluzione in una soluzione bollente di 10 parti di solfato ferroso cristallizzato satura di ammoniacca. Dopo un riscaldamento di mezz'ora, filtrammo, concentrammo e acidificammo con acido cloridrico. Così precipita l'acido p.p.diamidostilbendisolfonico, che può essere purificato sciogliendolo in ammoniacca e riprecipitandolo con acido cloridrico. Venne acetilato facendolo bollire molte ore con anidride acetica in presenza di acetato sodico anidro fuso. Il diacetilderivato si purifica sciogliendolo in carbonato sodico e riprecipitandolo con acido acetico. È una polvere cristallina gialla, insolubile in acqua, solubile negli alcali.

Il sale sodico lo ottenemmo dall'acido salificandolo con carbonato sodico; cristallizza bene dall'acqua calda. Non fonde; puro e seccato a 100°, questo sale aveva il contenuto d'azoto corrispondente alla composizione preveduta, come si vede dall'analisi:

N % calcolato 5,60.

" trovato 5,76

Il sale sodico, come abbiamo detto, si colora intensamente alla luce; ma durante le nostre misure ci siamo accorti che l'intensità della colorazione e la velocità di coloramento dipendono dallo stato d'idratazione del sale, il quale è notevolmente igroscopico. Quando, dopo averlo cristallizzato dall'acqua, lo si secca su acido solforico, non perde l'acqua di cristallizzazione. Ciò risulta dalle analisi:

N % calcolato 4,90

" trovato 4,80

Sodio % calcolato 8,06

" trovato 7,86.

I valori calcolati corrispondono ad un contenuto di $4\text{H}_2\text{O}$ per una mol. del sale. Più che la quantità dell'acqua, a noi interessava di conoscerne l'influenza sulla fototropia; e per fissare la costanza della quantità d'acqua dal

(¹) Suppl. Beilstein, II, 118, Berichte, XXX, 3100.

(²) Gabriel, Berichte, XV, 2294.

principio alla fine d'ogni misura, abbiamo veduto che il mezzo migliore era quello di chiudere il sale sodico in un tubetto fuso alla lampada.

La scala colorimetrica necessaria per le misure non si potè preparare con la stessa sostanza, data la rapidità dello scoloramento che ha luogo a temperatura ordinaria; ricorremmo perciò a miscele di due polveri preparate in modo da rassomigliare perfettamente, per tono ed intensità di colorazione, al sale sodico illuminato e scolorato.

Queste polveri erano costituite: la gialla, di carbonato di magnesio, e cromato potassico; la rossa, di carbonato di magnesio, rosa bengala A.T., eritrosina e vesuvina. Data la loro densità pressocchè identica, le pesate avevano lo stesso valore come se si fossero potute preparare le miscele col sale sodico illuminato e scolorato.

Le esperienze di coloramento fatte a temperatura ordinaria, colla luce solare, diedero i seguenti risultati:

Grado di trasformazione		tempi in m''	K''I
I	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ rosso} \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right.$	8 23 67	0.0417 0.0434 0.0447
II	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ " } \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right.$	7 20 60	0.0477 0.0500 0.0500
III	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ " } \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right.$	11 32 98	0.0303 0.0312 0.0306
IV	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ " } \\ 1/2 \text{ " } \\ 3/4 \text{ " } \end{array} \right.$	20 60 118	0.0166 0.0166 0.0169

Le costanti K''I sono calcolate ammettendo che il coloramento avvenga con la velocità di una reazione bimolecolare; in ogni serie la costanza è soddisfacente: da una serie all'altra si hanno variazioni dovute alla diversa intensità della luce solare.

Per il coefficiente di temperatura trovammo fra -10° e 20° un rapporto, per intervalli di colorazione uguali, di 1,21; per un intervallo di 10° il coefficiente è naturalmente $K = \sqrt[3]{1,21} = 1,07$.

Lo scoloramento segue con la velocità di una reazione monomolecolare, come si vede dalle esperienze seguenti:

Grado di trasformazione		tempo in m''	K
I 85°	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{array} \right.$ giallo	12	0,01032
		30	0,01004
		60	0,01004
II 95°	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{array} \right.$ "	8	0,01548
		18	0,01677
		36	0,01677
III 100°	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{array} \right.$ "	5	0,02477
		12	0,02508
		23	0,02517
IV 90°	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{array} \right.$ "	7-8	0,01650
		20	0,01505
		40	0,01505
V 76°	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \\ 1/2 \\ 3/4 \end{array} \right.$ "	20	0,0619
		42-43	0,0706
		94	0,0621

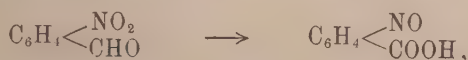
Da queste stesse esperienze si calcola il coefficiente di temperatura, che è circa 1,65; i valori di questi coefficienti, tanto per il coloramento quanto per lo scoloramento, sono simili a quelli ottenuti per altre sostanze fototrope.

In questo caso si potrebbe ammettere che il coloramento fosse dovuto ad una polimerizzazione provocata dalla luce: il calore provocherebbe la depolimerizzazione; e l'equilibrio sarebbe definito dalla

$$K'x = K''I(1 - x)^2.$$

dove I è l'intensità della luce. Con tutto questo non è risolta la questione se si combini ossigeno alla sostanza fototropa: ciò non è rilevabile dalle nostre misure, poichè noi abbiamo operato in presenza di un eccesso di ossigeno, senza tener conto della sua concentrazione.

II. In tal modo avevamo condotto l'esame delle sostanze di Stobbe e Mallison allo stesso punto di quanto si era fatto per altri corpi fototropi. Ma la straordinaria singolarità delle reazioni fotochimiche ci suggerì altre esperienze. Assai recentemente, in una interessante ricerca sulla reazione fotochimica di Ciamician e Silber,



Weigert e Kummerer ⁽¹⁾ (Berichte. 1913, pag. 1207). trovarono che in soluzione acetonica tale reazione sembra avere un meccanismo diverso a seconda della lunghezza d'onda della luce agente, talchè, se il processo obbedisce, entro certi limiti di concentrazione, alla legge di massa come reazione del primo ordine, con luce violetta, sembra essere dell'ordine zero (velocità indipendente dalla concentrazione) con luce ultravioletta.

Ora noi abbiamo voluto eseguire delle misure di velocità di coloramento con luci monocromatiche, o almeno limitando la luce agente ad un intervallo ristretto di lunghezza d'onda, per vedere se il processo seguiva con le medesime leggi cui obbedisce con la luce bianca.

Ci servimmo di tre filtri ⁽²⁾:

colore	composizione	zona luminosa (λ)	massimo d'intensità (λ)
verde	CuCl_2 K_2CrO_4	540-505	533
bleu	cristalvioletto CuSO_4	478-410	448
violetto metilvioletto		437-394	—

Gli intervalli di lunghezze d'onda segnati nella terza colonna dipendono dalla concentrazione delle soluzioni, e furono da noi determinati per le concentrazioni e gli spessori di liquido impiegati. Adoperando le usuali vaschette a faccie parallele, anche la luce solare era insufficiente per colorare le nostre sostanze: pensammo allora di riempire, coi liquidi filtranti, dei palloni sferici di vetro che ci servivano al doppio scopo di filtrare e di concentrare la luce in fuochi intensissimi. Per le luci verde e bleu, in cui occorreano due liquidi filtranti, impiegammo due palloni, uno dietro l'altro: con tale dispositivo ci potevamo benissimo servire anche di una comune lampada ad arco a corrente alternata, a regolazione automatica.

Col sale sodico dell'acido diacetildiaminostilbendisolfonico eseguiammo le seguenti misure con luce bleu:

grado di trasformazione		tempo in m"	K_2I
$\frac{1}{4}$	rosso	7	0,0476
$\frac{1}{2}$	"	20	0.0500
$\frac{3}{4}$	"	55	0,0555

I valori di K_2I sono calcolati per una reazione bimolecolare; la loro sufficiente costanza prova che tutto procede come per la luce bianca.

⁽¹⁾ Che l'obbedienza alla legge di massa sia messa in forse per reazioni fotochimiche, è cosa nota per altri casi [vedi ad es. Inther e Forbes, Am Soc. XXXI (1909), pag. 777].

⁽²⁾ Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik (1912), 56.

Assai più numerose sono le seguenti esperienze, eseguite sulla saliciliden-3-naftilamina: ritornammo a questa sostanza ⁽¹⁾, per la maggior stabilità della sua forma rossa.

Luce adoperata	Grado di trasform.	Temper.	Coeff. di temper.	Tempo in m"	K''I
I Verde	1/4 rosso	40° 1.80	325	0,00230
	1/2 "	"		415	0 00252
	3/4 "	"		1380	0,00261
	1/4 "	50° 1.80	180	—
	1/4 "	60°		100	0.07489
	1/2 "	"		230	0,07896
	3/4 "	" 1.75	455	0.07939
	1/4 "	70°		57	—
II Bleu	1/4 "	14°		120	0.061
	1/2 "	"		285	0,0633
	3/4 "	"		570	0,0634
	3/4 "	40° 1.45	92	—
	3/4 "	50°		61	—
	3/4 "	60°		43.5	—
III Violetta	1/4 "	50° 1.39	330	0.02270
	1/2 "	"		750	0,02408
	3/4 "	"		1495	0.02416
	1/4 "	60°		235	—
	1/2 "	"		550	—

Da queste misure si rileva che, per ognuna delle tre luci colorate, la colorazione procede come una reazione monomolecolare, essendo i valori K''I calcolati in base all'espressione relativa. Per ciò che riguarda l'azione della luce verde, notammo che, a temperatura ordinaria, essa è estremamente lenta, sicchè credemmo di dover rinunciare alle misure; fortunatamente ci siamo accorti che, elevando la temperatura a 50° e oltre anche la luce verde agisce bene. Da questo fatto fummo condotti a supporre che il coefficiente di temperatura per la velocità di coloramento con luce verde fosse maggiore di quello già ottenuto per la luce bianca: questo, già determinato più volte in passato, ha, per temperature da 0° a 30°, il valore 1.42.

Ora noi troviamo, con la luce verde, 1.80 da 40° a 70°, e (ciò che è più notevole), pel medesimo intervallo abbiamo 1.45 per la luce bleu, che

(1) Padoa e Minganti, loc. cit.

è quella che agisce più rapidamente, e 1,39 per la luce violetta. Che le nostre esperienze siano affette da errori tali da alterare sostanzialmente il carattere dei risultati, non è ammissibile, sia perchè questi dati sono confermati da altre misure qui non riportate, sia ancora perchè, con un coefficiente di 1,45, in un intervallo di 30°, il tempo necessario per una data trasformazione risulta *triplicato*, mentre con un coefficiente di 1,8 detto tempo risulta *sestuplicato*: la differenza è così grande da togliere qualsiasi dubbio in proposito. Con questo si comprende perfettamente il valore ottenuto con la luce bianca: infatti, l'incremento della velocità di coloramento colla temperatura assume qui il valore che compete alle lunghezze d'onda più attive. Si noti che i coefficienti di temperatura per le reazioni fotochimiche sono in generale vicini all'unità, e che il valore 1,4 è dei più alti; ma occorre poi mettere in rilievo il fatto che le osservazioni fatte finora si riferiscono (almeno per quanto ci risulta dalla letteratura) alla luce bianca.

Non sarebbe dunque da stupire se un più accurato esame delle reazioni fotochimiche ci rivelasse l'esistenza, per certe lunghezze d'onda, di coefficienti di temperatura piuttosto elevati.

Della questione dei coefficienti di temperatura delle reazioni fotochimiche si è occupato, dal punto di vista teoretico, il Trautz ⁽¹⁾; ammettendo, con Wien ⁽²⁾, che, nel senso termodinamico, sia lecito di far corrispondere, ad ogni lunghezza d'onda, una temperatura; e precisamente ammettendo che, per le lunghezze d'onda minori, le molecole reagenti siano portate alle temperature maggiori, e viceversa, Trautz crede di poter prevedere che i processi fotochimici attivati da luci di grande lunghezza d'onda debbono essere caratterizzati da coefficienti di temperatura elevati, mentre le reazioni sensibili alle brevi lunghezze d'onda debbono avere dei coefficienti vicini all'unità.

Questo autore anzi cercò, fra varie reazioni, quelle sensibili alla luce rossa, e trovò che lo sono l'ossidazione del solfuro sodico e quella del pirogallolo in soluzione alcalina. Senonchè, il fatto che queste non sono delle reazioni fotochimiche pure, procedendo esse, sebbene più lentamente, anche al buio, rendeva assai incerti i dati sui coefficienti di temperatura, specialmente prima che Plotnikow ⁽³⁾ riuscisse a distinguere le velocità indipendenti dei due processi che si sovrappongono.

Ciò che ora noi troviamo sarebbe la prima conferma sperimentale delle previsioni di Trautz, ottenuta in un processo puramente fotochimico.

⁽¹⁾ Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie und Photochemie (1906), IV, 351; (1908), VI, 168 e 331.

⁽²⁾ Wied. Annalen (1894), 52, 132. Vedi anche Warburg, Verh. der Deutschen Physikal. Gesellschaft (1907), 753; (1909), 654.

⁽³⁾ Zeitschrift für Physikal. Chemie 64, 215.

Su questo punto sorge una quantità di interessanti questioni riguardanti i coefficienti di temperatura di reazioni fotochimiche con luci monocromatiche; e noi ci proponiamo di esaminare da questo lato parecchie delle fotoreazioni già note, oltre ai casi di fototropia che si dimostreranno più adatti per questo genere di esperienze.

Chimica-fisica. — *Sull'entropia nei corpi solidi, e sue relazioni con altre grandezze fisiche.* Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In un recente studio sulla entropia dei corpi condensati (corpi solidi e liquidi) e sulle sue variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione, sono giunto ad alcuni risultati, relativi ai corpi solidi, che conducono a qualche nuova relazione fra la termodinamica classica e la moderna teoria cinetica dei calori specifici, nonché a nuove espressioni per calcolare il numero di oscillazioni nel moto vibratorio molecolare dei solidi.

Ho calcolato i valori dell'entropia assoluta alla temperatura di fusione dei corpi solidi, semplici e composti, per i quali ho potuto trovare i dati sperimentali sui calori specifici occorrenti. Il calcolo è stato fatto mediante l'espressione

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

data da M. Planck ⁽¹⁾ e fondata sul teorema di Nernst, enunciato nella forma che l'entropia di un corpo condensato, chimicamente omogeneo (solido o liquido), tende al valore zero alla temperatura dello zero assoluto.

I valori di S , ottenuti per 26 corpi semplici alla temperatura di fusione, sono indicati nella quarta colonna (S_f) della seguente tabella, mentre nella seconda (m) sono scritti i coefficienti atomici, e nella terza (T_f) le temperature assolute di fusione. In detta tabella gli elementi sono ordinati in gruppi secondo la classificazione di Mendelejeff, colle modificazioni del Branner, e nell'ordine crescente dei coefficienti atomici.

Una relazione generale, che emerge subito dai valori della entropia alla temperatura di fusione, si è che essi, per i diversi elementi, tendono a diminuire col crescere dei coefficienti atomici. La detta relazione si verifica esattamente per i termini dei singoli gruppi del sistema di Mendelejeff, quando si classificano separatamente i metalli dai metalloidi.

Non si ottiene però un prodotto costante moltiplicando i valori dell'entropia per i corrispondenti coefficienti atomici, nemmeno nei singoli gruppi.

⁽¹⁾ *Ueber neuere thermodynamischen Theorien*, Deutsch. Chem. Ges., Berlin 1911.

	m	T_1	S_1	d	n	$\frac{S_1}{n}$	S_0
Li . . .	6.94	453	1.324	0.576*	3.52	0.38	0.869
Na . . .	23.0	371	0.494	0.953*	1.38	0.36	0.399
K . . .	39.1	335	0.290	0.852*	0.82	0.35	0.251
Zn . . .	65.37	688	0.240	6.896	1.53	0.16	0.144
Cd . . .	112.4	594	0.122	8.366*	0.97	0.13	0.077
Hg . . .	200.6	234	0.067	14.193*	0.45	0.15	—
Al . . .	27.1	898	0.507	2.442	2.58	0.19	0.226
Tl . . .	204	563	0.105	11.540	0.64	0.16	0.074
Sn . . .	119	506	0.097	7.184*	0.81	0.12	0.062
Pb . . .	207.1	598	0.094	11.005*	0.60	0.16	0.069
Ph . . .	31.04	317	0.302	1.814*	1.25	0.24	0.267
Sb . . .	120.2	905	0.121	6.490	1.21	0.10	0.036
Bi . . .	208	540	0.053	9.673*	0.58	0.10	0.036
S . . .	32.07	388	0.291	2.046	1.39	0.21	0.228
Cr . . .	52.0	1788	0.389	6.500	2.93	0.13	0.096
Cl . . .	35.46	169.5	0.167	—	—	—	—
Br . . .	79.92	266	0.115	—	—	—	—
I . . .	126.96	386	0.118	4.549	0.57	0.21	0.109
Fe . . .	55.84	1803	0.397	7.373	2.59	0.15	0.124
Ni . . .	58.68	1724	0.375	8.240	2.82	0.13	0.096
Co . . .	58.97	1763	0.382	8.000	2.81	0.13	0.100
Cu . . .	63.57	1358	0.290	8.380	2.35	0.12	0.117
Pd . . .	106.7	1773	0.215	10.877	1.90	0.11	0.078
Ag . . .	107.88	1235	0.191	10.000	1.50	0.13	0.093
Pt . . .	195.2	2052	0.125	20.274	1.52	0.08	0.044
Au . . .	197.2	1335	0.087	18.452	1.18	0.07	0.035

Quindi non è esatto quanto afferma il Tammann ⁽¹⁾, cioè che l'entropia per atomo-grammo nei metalli prima della fusione sia indipendente dal metallo. Questa conseguenza mi sembra trovi spiegazione nelle seguenti considerazioni:

Le moderne dottrine atomistiche hanno condotto, per diverse vie, alla determinazione del numero di particelle, di molecole, che possono essere monoatomiche o poliatomiche, contenute nella molecola-grammo di un corpo: il numero di Avogadro. D'altra parte, secondo Richarz, A. Magnus e F. Lindemann ⁽²⁾, i metalli allo stato solido sarebbero monoatomici. Ora, il numero di tali atomi, esistente nell'unità di massa di un elemento, varia in ragione inversa del coefficiente atomico. Si comprende quindi la diminuzione nel valore della entropia dell'unità di massa nello stesso stato fisico dei diversi corpi semplici, al crescere dei loro coefficienti atomici. Inoltre, secondo

⁽¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 85 (1913).

⁽²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, 16 (1910).

la teoria elettronica, nei corpi solidi gli atomi, benchè occupino delle posizioni presso a poco invariabili, gli uni rispetto agli altri, tuttavia sono dotati della possibilità di vibrare o di orientarsi attorno alle loro posizioni di equilibrio, e della proprietà di emettere dei corpuscoli, elettroni, che circolano negli interstizii esistenti fra atomi neutri e joni positivi. Ora la massa a natura chimica di questi atomi e joni è diversa per i diversi corpi; le forze, che si esercitano fra gli elettroni e gli atomi, variano da un corpo all'altro, ed infine l'energia cinetica media di ciascun corpuscolo varia con la temperatura. Di qui si deduce non potersi presumere che l'entropia della massa, rappresentata dalla molecola-grammo, sia eguale per tutti i corpi semplici, neppure ad una stessa temperatura. Ciò noi possiamo vedere dai numeri della ottava colonna (S_0) della tabella, in cui sono dati i valori dell'entropia alla temperatura di 273°. Inoltre noi vediamo che l'andamento dei valori della entropia S_0 , al variare dei coefficienti atomici, risulta meno regolare, ed anzi meno evidente, per la temperatura di 273° che non per quella di fusione. E ciò perchè una stessa temperatura esterna non corrisponde ad uguali condizioni cinetiche interne per i diversi corpi. Invece la temperatura di fusione vi corrisponderebbe per tutti i corpi solidi; sarebbe, secondo Lindemann (¹), caratterizzata per tutti dalla condizione che a quella temperatura le ampiezze delle oscillazioni degli atomi intorno alla loro posizione di equilibrio diventano dello stesso ordine di grandezza della distanza media fra gli atomi. Possiamo quindi concludere che in generale, ma specialmente nei metalli, costituenti uno stesso gruppo del sistema periodico o gruppi affini, i valori dell'entropia alla temperatura di fusione diminuiscono col crescere dei coefficienti atomici, cioè col diminuire del numero degli atomi nell'unità di massa.

Possiamo arrivare ad un'espressione comprensiva delle relazioni fra l'entropia ed il coefficiente atomico, la distanza interatomica e le caratteristiche del moto vibratorio degli atomi, se mettiamo i risultati precedenti in rapporto con le deduzioni della teoria di Planck e di Einstein sulla energia di rotazione intramolecolare e di oscillazione dell'atomo. Il Lindemann, partendo dal sopraenunciato concetto della condizione caratteristica della temperatura di fusione, arrivò alla seguente espressione della frequenza del moto vibratorio atomico:

$$\nu = k \sqrt{\frac{T}{mV^{2/3}}}$$

in cui K è un coefficiente determinato empiricamente, T la temperatura assoluta di fusione, m la massa atomica e V il volume atomico. Il detto radicale, indicando con d la densità, si può anche porre sotto la forma

$$\frac{T^{1/2} d^{1/3}}{m^{5/6}}$$

(¹) Berl. Ber. 12, (1910); 13, 22, (1911). Phys. Zeitschr. 11, (1910); 12, (1911).

Di qui si vede che i valori della frequenza per i diversi corpi devono anche diminuire col crescere dei coefficienti atomici: ciò che emerge del resto anche dalla definizione della frequenza.

Se si calcolano i valori n del detto termine per i diversi corpi, di cui ho dato sopra i valori dell'entropia, si trova, come si vede dai numeri della sesta colonna della tabella precedente, che essi vanno pure diminuendo secondo l'ordine dei coefficienti atomici crescenti.

Nella quinta colonna (d) sono indicati i pesi specifici, alcuni calcolati mediante i coefficienti di dilatazione noti, per la temperatura di fusione; altri, i segnati con asterisco, sono quelli determinati direttamente a detta temperatura, e tolti dalle tabelle di Landolt e Boernstein, tranne quelli del Li, Na, K, che sono dovuti a Bernini e Cantoni ⁽¹⁾.

Nella settima colonna $\left(\frac{S_1}{n}\right)$ sono scritti i rapporti fra i valori di S_1 ed i corrispondenti di n . Essi dimostrano che quel rapporto si può considerare come sufficientemente costante per i corpi costituenti uno stesso gruppo, ed anche gruppi affini, dovendosi fare la solita distinzione fra metalli e metalloidi.

Sotto questo punto di vista i metalli si possono distinguere in tre categorie:

I) categoria costituita dal gruppo dei metalli alcalini, per i quali risulta il valore medio $\frac{S_1}{n} = 0,36$;

II) id. costituita dal 2°, 3°, 4°, 6° e 1ª serie dell'8° gruppo del sistema periodico: medio $\frac{S_1}{n} = 0,146$;

III) id. costituita dal 5°, e 2ª serie dell' 8° gruppo: medio $\frac{S_1}{n} = 0,10$.

I metalloidi formano una categoria a parte: medio $\frac{S_1}{n} = 0,22$.

Possiamo quindi concludere, da questi risultati e dalla formola di Lindemann, che l'entropia dei corpi solidi semplici alla temperatura di fusione è proporzionale alla frequenza del moto vibratorio atomico. Anche Grüneisen ⁽²⁾ ha dimostrato che l'entropia è una funzione del rapporto fra frequenza e temperatura, $\frac{\nu}{T}$ conseguenza che venne precisata da S. Ratnowsky ⁽³⁾.

Così noi potremo calcolare la frequenza dell'atomo nei diversi corpi moltiplicando l'entropia per un fattore di proporzionalità, che si ottiene di-

⁽¹⁾ Nuovo Cimento VI, 8, (1914).

⁽²⁾ Ann. d. Phys., 39, (1912).

⁽³⁾ Ber. Deuts. Phys. Gesells. 1914.

videndo il coefficiente della formola di Lindemann per il corrispondente valore medio di $\frac{S_1}{n}$. A quel coefficiente furono invero dati diversi valori; ho assunto il valore $2,12 \times 10^{12}$, che è il più generalmente adottato. In tal modo risultano quattro fattori di proporzionalità, corrispondenti alle quattro categorie, in cui abbiamo diviso i corpi semplici studiati: per la I 6,0; per la II 14,5; per la III 21,2; per la IV 9,6.

Nella tabella seguente si paragonano fra loro i diversi valori di $\nu \times 10^{-12}$, per uno stesso corpo, ottenuti con metodi diversi. Nella seconda colonna (E. 1.) sono indicati i valori calcolati da A. Einstein (¹) dalla sua prima espressione del calore atomico a volume costante, dedotta applicando agli atomi vibranti di un corpo solido l'ipotesi di Planck sugli oscillatori, considerandoli come oscillatori lineari.

	E		M. L.	N	L	B	G	medio	P
	1	2							
Li . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	7.8
Na . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9
K . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7
Zn . . .	—	—	3.7	3.6	3.1	—	—	3.5	3.5
Cd . . .	—	—	2.7	—	2.1	—	—	2.4	1.8
Hg . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
Al . . .	6.8	6.7	6.8	6.0	5.6	—	7.7	6.6	7.3
Tl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
Su . . .	—	2.7	—	—	1.8	—	—	2.2	1.4
Pb . . .	—	—	1.2	1.4	1.4	1.7	2.2	1.6	1.4
Sb . . .	—	—	3.1	—	2.3	—	—	2.7	2.6
Bi . . .	1.2	1.8	piccolo	piccolo	1.2	1.5	—	1.4	1.2
Cr . . .	—	—	7.2	7.2	5.9	—	—	6.8	5.6
Fe . . .	—	—	—	—	—	—	8.5	—	5.8
Ni . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	5.4
Co . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	5.6
Cu . . .	6.6	5.7	5.3	4.9	4.7	4.4	6.7	5.5	6.1
Pd . . .	—	—	—	—	—	—	5.8	—	4.6
Ag . . .	3.3	4.1	3.3	3.3	3.2	3.4	4.3	3.7	4.0
Pt . . .	—	—	3.1	3.1	3.1	3.1	4.8	3.4	2.7
Au . . .	—	—	—	—	—	4.6	3.7	—	1.8
Ph . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9
S . . .	—	—	—	5.5	3.0	—	—	—	2.8
I . . .	—	—	—	1.5	1.4	—	—	1.4	1.1

Nella terza colonna (E. 2.) sono scritti i valori calcolati pure da Einstein, mediante un'espressione di ν , fondata sulla ipotesi che le forze elastiche, che mantengono gli atomi nella loro posizione di equilibrio, siano

(¹) Ann. d. Physik. [4] 22 (1907); 35 (1911). Ved. pure *Rapports et discussions sur la théorie du rayonnement et les « quanta »*, Bruxelles, 1911.

quelle stesse che si oppongono ad una diminuzione di volume del solido compresso, e che siano dovute alle azioni mutue di atomi vicini disposti in una rete cubica ⁽¹⁾.

Nella quarta colonna (M. 4.) i valori calcolati da Magnus e Lindemann ⁽²⁾ mediante una loro espressione del calore atomico a pressione costante, che non è altro che un'estensione di quella di Einstein, coll'aggiunta di un termine, proporzionale a $T^{3/2}$, determinato empiricamente.

Nella quinta colonna (N.) i valori calcolati da Nernst ⁽³⁾ colla formola trovata empiricamente da Nernst e Lindemann ⁽⁴⁾ per il calore atomico a volume costante, la quale completa quella di Einstein, inquantochè è fondata sull'ipotesi che un solido si comporti come un miscuglio di oscillatori, di cui una metà possiede una frequenza ν , e l'altra metà la frequenza $\frac{\nu}{2}$.

Nella sesta colonna (L.) i valori calcolati con la formola originale di Lindemann ⁽⁵⁾, e col coefficiente $2,06 \times 10^{12}$.

Nella settima colonna (B.) i valori calcolati da Bernouilli ⁽⁶⁾ mediante la sua espressione del coefficiente di temperatura dello effetto Volta nei metalli in funzione della frequenza ν .

Nella ottava colonna (G.) i valori calcolati da Grüneisen ⁽⁷⁾, mediante una sua espressione della frequenza, dedotta dal rapporto-limite fra il calore atomico ed il coefficiente di dilatazione. Questi valori sono tutti sensibilmente più alti degli altri per uno stesso corpo, ciò dipendendo dalla grandezza dei fattori numerici introdotti e dalle ipotesi, più o meno conformi alla realtà, fatte sulla costanza di certi coefficienti.

Nella nona colonna (medii) i valori medii calcolati mediante i precedenti; e nell'ultima colonna i valori da me calcolati dall'espressione $\nu \times 10^{-12} = \alpha S_1$, coi valori di α , corrispondenti alle diverse categorie dei corpi semplici, sopraindicati.

Come si vede dalle due ultime colonne, i valori da me calcolati della frequenza mediante l'entropia alla temperatura di fusione, presentano una soddisfacente concordanza coi valori medii, se si considerano le differenze, talora molto grandi, che si riscontrano fra valori singoli per uno stesso corpo.

Due divergenze soltanto sono notevoli: l'una per platino e oro, e l'altra per lo zolfo. Quanto alla differenza fra i valori di Bernouilli e di Grüneisen

⁽¹⁾ Ann. d. Physik. 34 (1911).

⁽²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 16 (1910).

⁽³⁾ Ivi, 17 (1911); Ann. d. Physik. 36 (1911).

⁽⁴⁾ Sitzungsber. preuss. Akad. d. Wiss. (1911), pag. 494.

⁽⁵⁾ Phys. Zeitschr. 11 (1910).

⁽⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 17 (1911).

⁽⁷⁾ loc. cit.

per Pt e Au ed il mio, faccio notare, che mentre per tutti i gruppi di metalli i valori di ν dei diversi autori confermano quanto ho detto sopra (cioè che le frequenze vanno diminuendo col crescere dei coefficienti atomici), discordano soltanto da tale regola i valori di Bernouilli e di Grüneisen per Pt e Au. Sembra, poi, che dall'espressione di Bernouilli si possa giungere a risultati molto differenti, poichè il valore di ν , da lui dato per l'argento, è il medio dei tre, 4,2-4,3-1,8, di cui il terzo, molto discordante dai due primi. Inoltre, come già si osservò sopra, l'espressione di Grüneisen da valori piuttosto alti. Non è però da escludersi che anche i miei valori per Pt. e Au. siano piuttosto bassi, in causa dei limiti alquanto estesi della estrapolazione, che dovetti fare per dedurre i calori specifici alle temperature più alte.

Quanto alla differenza notevole, per lo zolfo, fra i valori di Lindemann e mio e quello di Nernst, osservo che per conciliare le divergenze, che si osservano fra i risultati sperimentali e quelli della teoria cinetica dei calori specifici, lo zolfo rombico e la grafite si devono considerare come poliatomici, e nelle formole di Einstein e di Nernst e Lindemann si devono introdurre, invece di una sola, due frequenze. Anche per il valore dell'entropia si potrebbe far rientrare lo zolfo nell'ordine degli altri elementi, supponendo che ad esso spetti un coefficiente atomico doppio, cioè 64,14. Se noi dividiamo per metà il valore di Nernst, otteniamo $\nu = 2,75 \times 10^{12}$, valore molto prossimo ai nostri. Questi riceverebbero poi ancora conferma da quelli ottenuti da Lindemann (*) mediante un'espressione fondata su considerazioni dello stesso ordine di quelle, che lo condussero alla formola più volte accennate, ma in cui è introdotta l'espressione della distanza fra le superficie di due atomi vicini in funzione della costante dielettrica. Da due valori di questa dedusse i due valori $1,55 \times 10^{-12}$ e $3,40 \times 10^{12}$, medio $2,27 \cdot 10^{12}$, valori che si avvicinano ai nostri.

Chimica generale. — *Influenza esercitata dai sali neutri sull'equilibrio chimico*. Nota di G. POMA e di G. ALBONICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(*) loc. cit.

Chimica fisica. — *Conduttività di miscele di sali solidi* ⁽¹⁾.
Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

C. Fritsch ⁽²⁾ osservò come la conduttività di sali solidi venga enormemente aumentata per aggiunta di piccole quantità di altri sali: in seguito, Le Blanc ⁽³⁾ fece notare come tali risultati non siano da ritenersi decisivi specialmente in causa del dispositivo e dell'igroscopicità dei sali usati, e dimostrò che tracce di umidità possono fare aumentare enormemente la conduttività dei sali solidi.

Le conduttività di sistemi binari completi di sali allo stato solido venne poi recentemente studiata da Benrath e Wainoff ⁽⁴⁾ e dal Tubandt ⁽⁵⁾. Benrath nelle sue esperienze trovò che, per coppie di sali che danno tra loro soluzioni solide, si hanno curve di conduttività che presentano un massimo, e generalizzando credette di potere concludere che per le miscele di sali si abbia il fenomeno opposto a quello che si ha per le leghe metalliche formate da soluzioni solide, deducendone così un nuovo carattere di differenziamento tra i conduttori di prima e di seconda specie. Risulta inoltre dalle stesse esperienze che, quando due sali non danno tra loro nè soluzione nè composti, le conduttività delle loro miscele solide si lasciano all'incirca calcolare additivamente, ma che tuttavia al punto eutettico (p. es., sistema $KCl - AgCl$) si nota una netta variazione nei valori di conduttività. Inoltre, secondo l'autore, anche nel caso di miscibilità parziale allo stato solido (sistema $KCl - K_2CrO_4$) la curva delle conduttività deve ancora passare per un punto di massimo, anzichè essere calcolabile dai valori ottenuti per le miscele corrispondenti ai limiti di solubilità allo stato solido, per l'intervallo corrispondente alla lacuna di miscibilità.

Considerando queste conclusioni, appare strano dato che non intervengano altri fenomeni, che per miscele solide di sali miscibili in ogni rapporto e aventi uno ione in comune, si abbia il fenomeno precisamente contrario a quanto avviene allo stato fuso, e cioè che i valori delle conduttività, anzichè essere, come sempre nei casi studiati allo stato fuso, inferiori più o meno a quelli calcolati colla regola dei miscugli, siano superiori e tanto da passare per un massimo.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Brunì.

⁽²⁾ Wied. Ann. 60 [5], 30 (1897).

⁽³⁾ Zeit. f. Elektroch. 18, 549, (1912).

⁽⁴⁾ Zeit. f. phys. Chem. 64, 695, (1908); 77, 260, (1911).

⁽⁵⁾ Zeit. f. phys. Chem. 87, 513, 543, (1914).

Già Tubandt (loc. cit.) fece notare come, prima di potere generalizzare tale conclusione studiare si debbano, molti altri casi oltre a quelli già studiati. In una Nota precedente ⁽¹⁾ ho dato i valori di conduttività, allo stato fuso, di tre sistemi, $\text{Pb Cl}_2 - \text{Pb Br}_2$; $\text{Ag Cl} - \text{Ag Br}$; $\text{Ag Cl} - \text{Tl Cl}$; scopo di questa è di esporre i valori di conduttività allo stato solido degli stessi sistemi, che si adattano abbastanza bene per le loro costituzione e perchè i componenti puri hanno, anche a temperature relativamente basse, apprezzabili valori di conduttività.

Mentrechè per la determinazione delle conduttività allo stato fuso trovai molto conveniente il dispositivo usato da Arndt ⁽²⁾, per le conduttività allo stato solido lo trovai molto meno adatto, a causa della difficoltà di un esatto riempimento della cella dopo la solidificazione, e preferii usare un metodo ana logo a quello già impiegato dal Benrath e da Le Blanc. La miscela, preventivamente fusa, veniva aspirata in un tubo di vetro di diametro noto ed il più che possibile riscaldato; ed entro a questo veniva fatta solidificare, come si usa fare per la preparazione di campioni di leghe che non si prestano ad essere trafilate.

I cilindretti venivano ridotti a basi parallele e di lunghezza varia secondochè il materiale era più o meno buon conduttore. Alle basi di questi veniva fatta aderire, mediante compressione, una sottile foglia di argento o di platino per assicurare un buon contatto tra le basi stesse e gli elettrodi.

Questi erano costituiti di lamina d'argento, e venivano tenuti a contatto col cilindretto mediante una pinza di Hoffmann opportunamente isolata con mica e dischi di amianto.

Il riscaldamento si faceva come al solito con un forno elettrico a resistenza: la misura delle temperature si compieva con un termoelemento $\text{Pt} - \text{PtRh}$, la cui saldatura era posta senza rivestimento nell'immediata vicinanza dei cilindretti di sali. Siccome tutti i sali usati hanno un fortissimo coefficiente di temperatura, si prese ogni cura per essere certi di una buona costanza per un tempo di 20 minuti almeno.

In tutte queste esperienze i sali venivano fusi e riscaldati in atmosfera di azoto.

Dati le temperature di esperienza, la non igroscopicità dei sali usati, ed il modo di preparazione dei campioncini, sono da escludere i dannosi effetti di tracce di umidità.

Ricordo che dai diagrammi di solidificazione dei tre sistemi sperimentati, per il sistema cloruro-blomuro di piombo risulta formazione di cristalli misti del primo tipo; per il sistema cloruro-bromuro d'argento, cristalli misti del secondo tipo; e per il sistema cloruro talloso-cloruro d'argento, la formazione di un composto decomponibile alla fusione della composizione $2 \text{Tl Cl} . \text{Ag Cl}$.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 23, 1° sem.

⁽²⁾ Zeit. f. Elektroch. 12, 336, (1906).

Cloruro e bromuro di piombo. — I valori di conduttività del cloruro di piombo puro sono in sufficiente buon accordo con quelli dati da Graetz ⁽¹⁾; invece non mi consta che siano già state fatte misure di conduttività del bromuro di piombo nell'intervallo di temperatura, in cui ho eseguito le mie esperienze. Vennero costruite isoterme di conduttività a 200°, 250°, 300°.

Nella tabella 1^a sono raccolti i valori relativi a varie miscele di questi due sali.

TABELLA 1^a.

(Conduttività specifiche).

Molecole % Pb Br ₂	$t = 200^\circ$	$t = 250^\circ$	$t = 300^\circ$
0.0	0.000050	0.000140	0.00060
15.0	0.000034	0.000090	0.00040
30.0	0.000022	0.000075	0.00025
40.0	0.000016	0.000054	0.00023
50.0	0.000012	0.000040	0.00021
60.0	0.000017	0.000067	0.00024
70.0	0.000038	0.000102	0.00034
85.0	0.000046	0.000223	0.00058
100.0	0.000081	0.000274	0.00086

Tutte le isoterme mostrano un minimo, corrispondente approssimativamente alla miscela equimolecolare (vedi avanti, fig. 1).

Cloruro e bromuro d'argento. — Le conduttività dei componenti puri sono in accordo con quelle date da Benrath e Tubandt (ll. cc.).

Vennero eseguite misure di parecchie miscele a 200°, 250°, 300°, 350°, 400°. I valori delle conduttività delle miscele comprese tra 0 e 70 mol. % AgBr sono inferiori a quelli calcolati con la regola dei miscugli; per le altre miscele si hanno valori leggermente superiori, cosicchè specialmente per le isoterme alle temperature più basse si nota un brusco salto nei valori di conduttività alla miscela di 30 mol. % AgCl, in corrispondenza cioè del minimo nelle temperature di cristallizzazione. (vedi avanti, fig. 2).

⁽¹⁾ Graetz, Wiedemm. Ann. 40, 18, (1890).

TABELLA 2^a.
(Conduttività specifiche).

Molecole % Ag Br	$t = 200^{\circ}$	$t = 250^{\circ}$	$t = 300^{\circ}$	$t = 350^{\circ}$	$t = 400^{\circ}$
0.0	0.00005	0.00020	0.00109	0.00520	0.0240
10.0	0.00008	0.00035	0.00168	0.00549	0.0318
30.0	0.00013	0.00066	0.00350	0.0168	0.0570
40.0	0.00016	0.00092	0.00552	0.0220	0.0753
50.0	0.00020	0.00126	0.00701	0.0320	0.120
60.0	0.00023	0.00156	0.00817	0.0370	0.140
70.0	0.00032	0.00210	0.0108	0.0425	0.164
80.0	0.00033	0.00231	0.0119	0.0520	0.235
90.0	0.00042	0.00240	0.0129	0.0585	0.272
100.0	0.00046	0.00260	0.0140	0.0642	0.304

Cloruro d'argento e cloruro talloso. — Venne misurata la conduttività delle miscele dei due sali solamente a 200° , non essendo possibile di far misure a temperature più alte perchè la miscela eutettica a 40 mol. % di TlCl fonde a 210° , nè a temperature più basse perchè i valori delle conduttività sono troppo piccoli per ottenere, col metodo usato, risultati attendibili.

Il riscaldamento dei cilindretti venne fatto molto lentamente, e non venne mai oltrepassata la temperatura di 200° , dimodochè dopo l'esperienza non si osservò mai alcun principio di fusione nei cilindretti stessi.

L'isoterma di conduttività passa per un massimo corrispondente alla concentrazione della miscela eutettica (vedi avanti fig. 3).

TABELLA 3^a.
(Conduttività specifiche).

Molecole % Tl Cl	0.0	15.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	100.0
\times $t = 200^{\circ}$ \rightarrow	0.000050	0.000065	0.000086	0.000104	0.000092	0.000075	0.000065	0.000032	0.000013

Riesce ora interessante confrontare i risultati ottenuti allo stato solido con quelli ottenuti allo stato fuso: per i valori numerici rispetto a questi ultimi rimando alla prima Nota apparsa in questi Atti. Per rendere più comprensivo questo confronto, nelle fig. 1^a, 2^a, 3^a sono riportati i risultati ottenuti tanto da misure di conduttività allo stato fuso (curve in alto) dall'analisi termica (curve intermedie), quanto da misure di conduttività allo stato solido (in basso).

Consideriamo dapprima il sistema cloruro blomuro di piombo (fig. 1). I punti di solidificazione delle miscele sono intermedi a quelli dei componenti, e l'intervallo di solidificazione ristrettissimo ⁽¹⁾, cosicchè si può ritenere che le masse solidificate siano perfettamente omogenee.

La curva di conduttività allo stato solido, riportata nella fig. 1^a, è quella ottenuta alla temperatura di 250°, distante cioè ancora 76° dal minimo punto di fusione del sistema (PbBr_2 puro). Da questa curva risulta chiaramente come tutti i valori di conduttività trovati siano inferiori a quelli calcolabili colla regola dei miscugli, tanto che la curva stessa passa per un minimo che giace all'incirca alla miscela equimolecolare. Questo ci dice che, in tale caso allo stato solido si ripetono quei fenomeni già osservati allo stato fuso; le isoterme a 200° e 300° hanno lo stesso andamento, e si può quindi concludere che per soluzioni solide di questo tipo si ha lo stesso andamento che si ha in generale per le soluzioni liquide: che cioè i valori di conduttività sono inferiori a quelli calcolabili additivamente dai componenti, contrariamente a quanto il Benrath aveva creduto di potere concludere.

Nella fig. 3 son riportati i valori riguardanti il sistema cloruro-bromuro d'argento ⁽²⁾. L'isoterma allo stato solido è quella ottenuta a 250°. Come ho fatto già notare, in corrispondenza del minimo di cristallizzazione si ha una brusca variazione di direzione, che risulta sempre meno spiccata per le isoterme a temperatura più alta. Tale brusca variazione di proprietà in una serie continua di soluzioni solide non è facilmente spiegabile.

Si potrebbe pensare ad una piccola lacuna di miscibilità allo stato solido (tipo V° limite), o ad uno smistamento delle soluzioni solide a temperatura relativamente alta, per cui le soluzioni solide ricche in bromuro d'argento andrebbero rapidamente riducendosi ad un miscuglio meccanico, mentre quelle comprese tra il 30 % e il cloruro d'argento puro rimarrebbero inalterate. Secondo questa ultima supposizione, alle temperature alle quali vennero misurate le conduttività, le miscele più ricche del 70 % di AgBr sarebbero costituite da un miscuglio meccanico, e quindi le loro conduttività dovrebbero essere all'incirca calcolabili colla regola dei miscugli; al contrario, le miscele più ricche in cloruro d'argento rimarebbero ancora formate da soluzioni solide, e quindi per esse si dovrebbero mantenere le regolarità trovate per gli altri casi, e cioè la loro conduttività dovrebbe risultare inferiore alla calcolata. Curve di raffreddamento, eseguite per chiarire questo punto, condussero a stabilire che, all'infuori di un intervallo assai ristretto non si ha nessun altro fenomeno attribuibile o a formazione di lacuna di miscibilità allo stato solido o a smistamento di soluzioni solide. Così pure all'esame micrografico le masse risultarono perfettamente omogenee, cosicchè la brusca va-

⁽¹⁾ Monkemeyer, N. Jahrb. f. Min. G. u. P., 30, Bb. 1. (1906).

⁽²⁾ Monkemeyer, loc. citato.

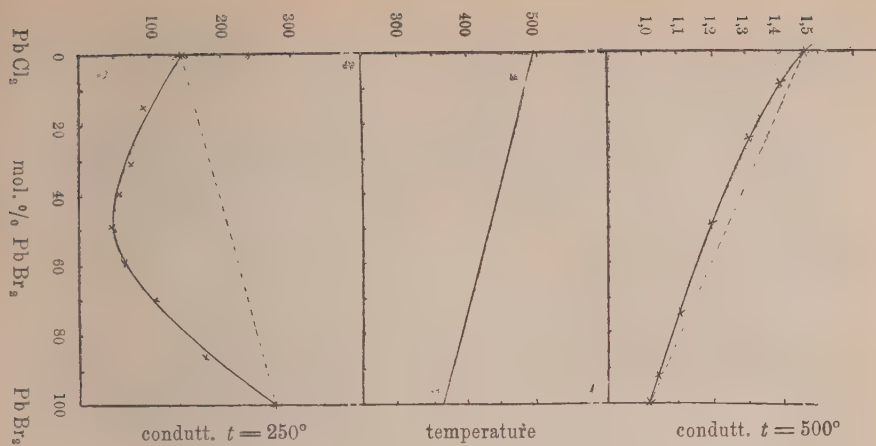


Fig. 1.

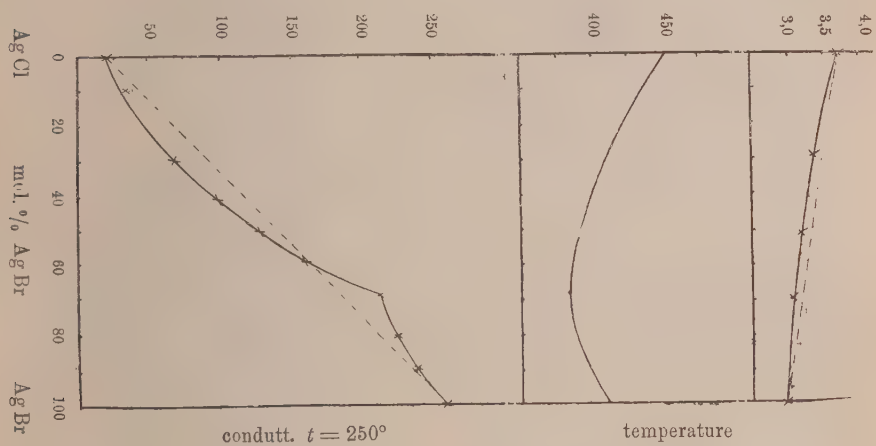


Fig. 2.

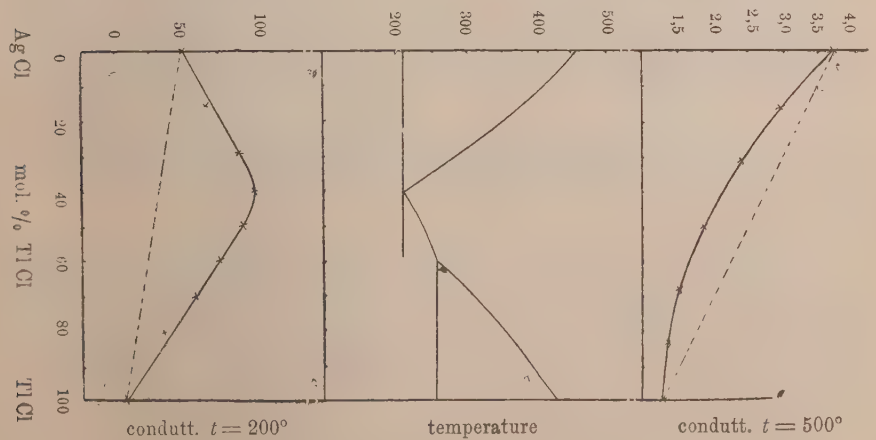


Fig. 3.

riazione di direzione osservata pare attribuibile a variazioni di attrito interno in vicinanza del minimo: variazioni che in questi casi debbono avere un effetto preponderante, come vedremo subito dopo.

Consideriamo ora il sistema cloruro d'argento-cloruro di tallio. Dall'analisi termica risulta un composto decomponibile alla fusione della formula $2\text{TiCl} \cdot \text{AgCl}$ ⁽¹⁾; la miscela eutettica giace a 210° , e quindi dista dalle singole temperature di fusione dei componenti puri rispettivamente 240° e 220° gradi circa.

La temperatura più alta sperimentabile per questo sistema allo stato solido con sicurezza è quindi 200° .

A questa temperatura le conduttività dei due sali, e specialmente quella del cloruro talloso, è molto piccola, dimodochè non si possono avere valori esattissimi; in ogni modo, è certo, da una numerosa serie di esperienze, che l'andamento delle conduttività delle miscele allo stato solido è quello dato dalla relativa curva a fig. 2.

Come si vede chiaramente, i valori ottenuti sono tutti superiori a quelli calcolati dalla regola dei miscugli, tantochè la curva passa per un massimo che coincide praticamente colla concentrazione eutettica.

Trascuriamo per ora il fatto che nelle masse solidificate si formi un composto; ad ogni modo, in seno alla massa stessa i componenti si trovano uno accanto all'altro in miscuglio meccanico. In questo caso, evidentemente, non si può ricorrere ad una analogia colle miscele di soluzioni acquose o colle stesse miscele di sali fusi; e realmente le conduttività, se nessun altro fenomeno intervenisse, dovrebbero essere calcolabili almeno approssimativamente colla regola dei miscugli. Il fatto che si ha formazione di un composto nelle masse solidificate, dovrebbe in ogni caso produrre una diminuzione, nei valori trovati, rispetto ai calcolati, e mai un aumento. Fra tutte le cause che possono avere una forte influenza sulle conduttività, tali da produrre l'aumento osservato, resta quindi una possibile variazione di mobilità ioniche; e così si può pensare che alla miscela eutettica, come quella più vicina alla temperatura di fusione, l'attrito interno della miscela stessa raggiunga il suo valore più basso, e che quindi in dipendenza di questo gli ioni raggiungano la loro massima mobilità, dimodochè i valori di conduttività vengano per questa causa aumentati molto più che non vengano diminuiti per le altre cause alle quali venne antecedentemente accennato.

Dalle considerazioni esposte sui fatti osservati pare quindi potersi dedurre che, quando le miscele solidificate di sali sono costituite da soluzioni solide che si possano considerare perfettamente omogenee, e i loro punti di solidificazione, come nel caso delle miscele di cloruro e bromuro di piombo, sono

(¹) Questi Rendic. 20, 2° sem., 588 (1911)

intermedii a quelli dei componenti, si ripetono i fenomeni trovati in generale per le miscele di soluzioni o masse fuse di sali con ione in comune: le conduttività sono inferiori a quelle calcolate additivamente.

Quando invece le miscele sono costituite da miscugli meccanici dei componenti, non si può invocare un'analogia colle miscele di soluzioni o di sali fusi e con i fenomeni loro peculiari; e se nessun altro fenomeno intervenisse, le loro conduttività dovrebbero essere calcolabili additivamente. È ora da notarsi che, nelle curve costruite dal Benrath che presentano un massimo, praticamente questo coincide colle miscele che hanno il più basso punto di fusione del sistema (punti eutettici, minimi di cristallizzazione di soluzioni solide). Anche dalle mie esperienze nel sistema cloruro talloso cloruro d'argento risulta una curva a massimo che coincide colla concentrazione eutettica. In questo sistema è assolutamente da escludere la formazione di soluzioni solide; la presenza di un sale doppio nelle masse solide dovrebbe produrre una diminuzione e non un aumento nei valori di conduttività. La causa di questo aumento non può essere ricercata se non in una diminuzione di attrito interno. Queste sarà man mano tanto più piccolo, quanto più la miscela per una data isoterma, è vicina alla temperatura di fusione; e così pure per i sistemi costituiti da soluzioni solide con minimo, le variazioni di conduttività sembrano ancora doversi a variazioni di attrito interno, che avrà il suo più basso valore in corrispondenza del minimo stesso di temperatura di cristallizzazione.

Pare quindi che si possa concludere che le conduttività di miscele di sali solidi, oltre che dalla costituzione, dipendono in principal modo dall'attrito interno delle miscele stesse: il quale sarà tanto minore, quanto più la miscela è vicina alla temperatura di fusione.

Chimica-fisica. — *Analisi termica di miscele di idrati e alogenuri alcalini. II: Composti di sodio.* Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Autossidazioni alla luce nella serie dei terpeni* ⁽¹⁾.
Nota di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I risultati ottenuti da Ciamician e Silber nello studio dei fenomeni di autossidazione che molte sostanze presentano alla luce, mi invogliarono ad esaminare il comportamento di qualcuno dei composti appartenenti alla serie dei terpeni, sotto l'azione direttiva della luce solare, in presenza di ossigeno.

Autossidazione del citronellale.

In 10 palloni, della capacità di 3 litri, pieni di ossigeno, vennero esposti alla luce in ciascuno gr. 5 di citronellale, purificato attraverso al suo derivato bisolfidico, con 100 cc. di acqua, dal giugno all'ottobre. Il citronellale scomparve quasi completamente ed il liquido assunse una colorazione giallognola.

All'apertura dei palloni si nota forte aspirazione; il liquido è fortemente acido (per neutralizzare il contenuto di uno di essi, occorrono 33 cc. di carbonato sodico normale). Tutto il prodotto dell'ossidazione venne distillato in corrente di vapore, fino a reazione debolmente acida del distillato, dividendolo così in due parti.

Parte volatile. Il distillato, che ha reazione acida ed odora di pulegone, viene neutralizzato con carbonato sodico; indi, nuovamente sottoposta a distillazione, per separare gli acidi dalle sostanze neutre.

Il residuo della distillazione, che contiene i sali sodici degli acidi volatili, concentrato a piccolo volume e precipitato frazionatamente con nitrato di argento, dà una serie di sali la cui composizione varia tra quelle dei sali argentici degli *acidi acetico* ed *epitilico*.

Le ultime frazioni contenevano molto formiato sodico, che fu distrutto facendolo bollire fino al cessare dell'annerimento.

Analisi:

Sostanza	4,438	mgr. danno:	argento	2,001	mgr.		
"	5,721	mgr.	"	"	2,714	mgr.	
"	4,096	mgr.	"	"	2,169	mgr.	
"	3,944	mgr.	"	"	2,368	mgr.	
"	4,291	mgr.	"	"	2,783	mgr.	
Trovato				Calcolato per			
I	II	III	IV	V	$C_7H_{12}O_2Ag$	$C_2H_3O_2Ag$	
Ag. 45,09	47,44	52,94	60,04	64,86	45,09	64,60	

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale di Bologna.

La parte acquosa volatile, contenente le sostanze neutre, venne concentrata a piccolo volume per distillazioni successive; alle ultime operazioni si separò, nel liquido condensato, un olio giallognolo, più leggero dell'acqua, di odore fortemente aromatico (gr. 3) che distillò fra 190 e 220°, a pressione ordinaria. Trattato, in soluzione idroalcolica, con un eccesso di cloridrato di semicarbazide ed acetato potassico, si combinò per la maggior parte in una massa cristallina, bianca, la quale, separata alla pompa e cristallizzata molte volte dall'alcool metilico, si scisse in due corpi, diversi fra loro per solubilità. Il composto predominante, che è il meno solubile, cristallizza in aghi, i quali fondono a 184-85° e corrispondono al semicarbazone del *mentone* ⁽¹⁾.

Analisi:

Sostanza	4,667 mgr.;	CO ₂	10,49 mgr.;	H ₂ O	4,30;
"	5,964 mgr.;	azoto, misurato a 9° e 765 mm. 0,975 cc.			
	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O			
C	62,47	62,50			
H	10,31	10,02			
N	19,84	19,90			

In quantità minore si ottiene un semicarbazone, notevolmente più solubile, il quale cristallizza dall'alcool metilico diluito in prismetti, fondenti a 206-07° e che è, per la sua composizione, corrispondente ad un chetone C₁₀H₁₈O, isomero quindi del mentone e del citronellale, ma non coincidente, a quanto mi consta, con alcuno dei chetoni di tale formola, conosciuti finora in questa serie.

Analisi:

Sostanza	4,725 mgr.;	CO ₂	10,85 mgr.;	H ₂ O	4,34 mgr.;
"	3,522 mgr.;	azoto, misurato a 10.° e 761 mm. 0,581 cc.			
	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O			
C	62,62	62,50			
H	10,28	10,02			
N	19,95	19,90			

Non tutto l'olio, messo a reagire colla semicarbazide, si combinò con questa; rimase inalterata una parte (gr. 0,5) che, recuperata col vapor d'acqua, non si combinò affatto, rimettendola ancora collo stesso reattivo e lasciandola per 8 giorni. Nella supposizione che si trattasse dell' *isopulegolo*, il quale può originarsi, per isomerizzazione, dal citronellale ⁽²⁾ l'olio fu, per essere meglio identificato, ossidato con acido cromico, in soluzione acetica ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Wallach. Berichte, 28 (1895), pag. 1963 e Beckmann, Ann. 229 (1896), pag. 366.

⁽²⁾ Tiemann. Berichte, 29 (1896), pag. 913.

⁽³⁾ loc. cit.

Il prodotto dell'ossidazione, distillato in corrente di vapore, è l'*isopulegone* e dà un semicarbazone il quale, purificato dall'alcool metilico diluito, fonde, come quello dell'isopulegone, a 173° (¹).

Analisi:

Sostanza	4,799 mgr.;	CO ₂	11,14 mgr.;	H ₂ O	4,08 mgr.;
"	2,920 mgr.;	azoto,	misurato a 9° e 766 mm. 0,482 cc.		
	Trovato			Calcolato per C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O	
C	63,31			63,13	
H	9,51			9,15	
N	20,14			20,10	

L'acqua, distillata con l'olio sopradescritto, dava fortemente la reazione di Lieben, dimostrando la presenza di una notevole quantità di *acetone*; questo fu poi identificato meglio, combinandolo con la *p*-bromofenilidrazina, con cui esso diede il caratteristico *p*-bromofenilidrazone, che si ebbe, dall'etere petrolico, in laminette gialle, lucenti, fondenti a 93-94° (²).

Analisi:

Sostanza	0,1344 gr.;	azoto,	misurato a 16° e 760 mm.;		14,44 cc.
	Trovato			Calcolato per C ₉ H ₁₁ BrN ₂	
N	12,47			12,34.	

Parte non volatile. La parte non volatile, residuo della distillazione col vapor d'acqua, del prodotto totale dell'autossidazione, reagiva fortemente acida. Filtrata dalla piccola quantità di resina formatasi e scolorata con nero animale, diede, per evaporazione a bagno-maria, un olio denso, il quale si rapprese, lentamente, in piccola parte, in cristalli, che, separati alla pompa, dopo purificazione dall'acqua, fondevano a 84° ed avevano la composizione dell'*acido β-metiladipico*.

Analisi:

Sostanza	6,676 mgr.;	CO ₂	12,88 mgr.	H ₂ O	4,52 mgr.
	Trovato			Calcolato per C ₇ H ₁₂ O ₄	
C	52,62			52,47	
H	7,57			7,55.	

La parte rimasta liquida venne ripresa con acqua, in cui non si scioglieva però completamente e la soluzione acida, filtrata dall'olio rimasto indissolto, fu precipitata, frazionando, con nitrato di argento. Dalla frazione mediana, presumibilmente la più pura, venne messo in libertà, con idrogeno solforato, l'acido, il quale è un olio giallognolo non cristallizzabile, e che

(¹) loc. cit., pag. 925.

(²) Neufeld, ann. 248, pag. 95.

dà un sale argentino bianco, poco solubile in acqua, stabile alla luce, corrispondente, per tali proprietà e per la composizione, a quello dell'*acido diossicitronellico* ⁽¹⁾.

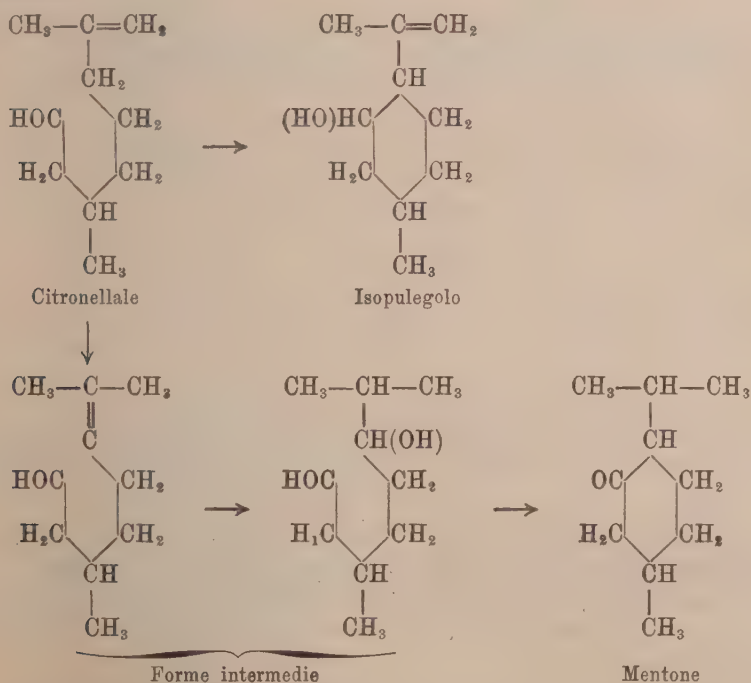
Analisi:

Sostanza 4,954 mgr.; CO₂ 7,05 mgr.; H₂O 2,73 mgr.; Ag 1,725 mgr.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Ag.
C	38,81	38,59
H	6,16	6,15
Ag	34,82	34,69

I sali argentici, ottenuti dalle altre frazioni, hanno composizione analoga. L'olio non solubile in acqua bolle tra 122 e 158° alla pressione di 32 mm. e dà intensamente la reazione di Lieben. Non fu, per la sua piccola quantità, studiato ulteriormente.

Il comportamento del citronellale nell'autossidazione alla luce è dunque piuttosto complesso. Da una parte si formano prodotti di isomerizzazione, che questa aldeide dà pure o per azione di alcuni acidi e dell'anidride acetica, come l'*isopulegolo* ⁽²⁾, o durante l'ossidazione con acido cromico, come il *mentone* ⁽³⁾.

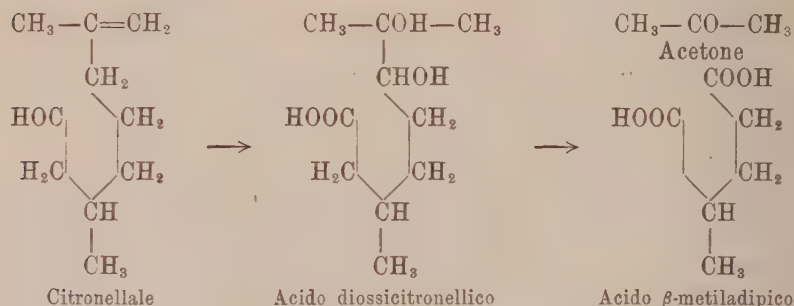


⁽¹⁾ Semmler, Berichte, 26, pag. 2257.

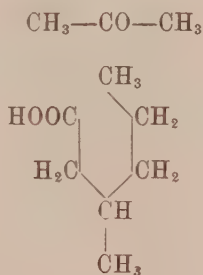
⁽²⁾ Tiemann e Schmidt, Berichte, 29 (1896), pag. 913.

⁽³⁾ Gli stessi; Barbier e Bouveault, Compt. Rend., 122, pag. 737; Bouveault, Bl. III, 23 (1900), pag. 463.

Fra i prodotti di isomerizzazione è pure presente, in piccola quantità, un altro corpo di formula $C_{10}H_{18}O$, non identificato per alcuno di quelli conosciuti. D'altra parte si producono i veri derivati di ossidazione, come l'*acido diossicitronellico*, preparato per la prima volta da Semmler, dall'aldeide, per azione del permanganato diluito e freddo ⁽¹⁾, l'*acetone* e l'*acido β-metiladipico*, che furono ottenuti dallo stesso autore per ossidazione dell'ossiacido, col miscuglio cromatico in soluzione diluita ⁽²⁾.



Per idrolisi ed ossidazione meno spinta del citronellale si origina poi l'*acido eptilico*, che, indubbiamente, è un acido β-metilesilico.



e gli altri acidi inferiori, fino all'acido acetico ed al formico, analogamente a quanto osservarono Ciamician e Silber ⁽³⁾ nell'autossidazione dell'acido oleico.

In genere la resa con cui si ottengono alcuni dei corpi sudescritti è molto piccola e tale che, senza il prezioso aiuto della microanalisi del prof. Pregl e della sua tecnica di lavoro, sarebbe stato impossibile di seguire questa autossidazione, senza dover partire da ingenti quantità di materiale.

⁽¹⁾ Semmler. Berichte, 26, pag. 2257.

⁽²⁾ Idem.

⁽³⁾ Accad. Lincei, vol. 23, 1° semestre (1904), pag. 118.

Mineralogia. — *Contributo alla mineralogia sarda: sopra alcuni interessanti cristalli d'argentite e di quarzo* ⁽¹⁾. Nota di E. GRILL, presentata dal Corrispondente FEDERICO MILLOSEVICH.

Argentite. — È noto che la regione del Sarrabus in Sardegna, giustamente celebre per la ricchezza e varietà dei suoi minerali, ha fornito, talvolta, dell'argentite in grandi ed ottimi cristalli.

Di alcuni di questi splendidi cristalli, G. D'Achiardi ⁽²⁾ ebbe già occasione di fare cenno nella relazione delle sue visite ai musei mineralogici di Cagliari e d'Iglesias. Ma nessuno, finora, fra i numerosi autori che ricordano l'argentite del Sarrabus, ne ha mai dato, per quanto mi consta, una descrizione cristallografica alquanto particolareggiata: credo perciò non affatto privo d'interesse, considerando anche la rarità con cui l'argentite si si trova ben cristallizzata, di fare conoscere una bellissima cristallizzazione di tale minerale, proveniente, secondo le notizie avute, molto probabilmente dalla *miniera Nicola Secchi* (Burcei S. Vito, distretto d'Iglesias).

Detta cristallizzazione, per la grandezza e perfezione dei suoi cristalli, costituisce, senza dubbio, un esemplare poco comune. Basta dire che in tutta la ricca collezione Traverso del museo civico di Genova, che pure racchiude, come si sa, tante rare bellezze mineralogiche sarde, non mi fu dato di trovarne una eguale.

Il campione avuto in esame è formato da 24 magnifici cristalli, ben proporzionati, d'abito cubico, assai grandi, i quali riposano sopra una matrice di calcite e fluorite nella cui massa si osserva ancora dell'argentite in lamette.

Il maggiore dei 24 cristalli ha, parallelamente ad uno spigolo del cubo, una massima dimensione lineare di 17 mm. circa; gli altri sono tutti di mole non molto più piccola.

I cristalli sono impiantati sulla ganga per un asse di simmetria ternaria, e rivolgono quindi verso l'alto un vertice triedro. A questa speciale disposizione non si sottrae quasi nessuno dei 24 cristalli, e perciò essa mi è apparsa assai caratteristica.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto mineralogico di Firenze, diretto dal prof. Federico Millosevich.

⁽²⁾ *Museo di mineralogia della R. Università di Cagliari*, Boll. soc. geol. ital., XV, pag. 472; *Museo mineralogico d'Iglesias*, ibid., pag. 484.

Esaminando attentamente con la lente i diversi cristalli ho notato in essi le seguenti 5 forme semplici:

$$h \{100\}; o \{111\}; d \{110\}; \{hll\}; \{hkl\}$$

le quali si presentano così associate:

$$\begin{array}{llll} h \{100\} & o \{111\} & & \\ h \{100\} & o \{111\} & d \{110\} & \\ h \{100\} & o \{111\} & d \{110\} & \{hll\} \\ h \{100\} & o \{111\} & d \{110\} & \{hll\} \quad \{hkl\}. \end{array}$$

Anche qui, come nella *facies* cristallografica più comune dell'argentite, il cubo è grandemente prevalente sulle altre forme. Le sue facce, nei cristalli maggiori specialmente, sono butterate e quindi rugose; e opache sono ancora negl'individui più piccoli ove, però, si presentano abbastanza lisce. Quelle delle altre forme, sempre poco sviluppate, ad eccezione di $oc \{111\}$, ma sono assai piane e lucentissime.

Per non danneggiare il campione in alcuno dei suoi cristalli e a causa della sua grossezza, non fu possibile di prendere le misure goniometriche necessarie alla identificazione dei simboli $\{hll\}$ e $\{hkl\}$. Al primo corrispondono molto probabilmente indici già noti, poichè è stata già osservata sull'argentite dei varî giacimenti una discreta serie di icositetraedri. Invece l'esacisottaedro è sicuramente nuovo per la specie, non risultandomi che sia stato trovato finora questo tipo di forma.

I miei cristalli si presentano dunque anche più interessanti perchè, relativamente, essi sono abbastanza ricchi di forme.

Quarzo. — Dalla miniera Piccalinna, comune Guspini (Iglesias), proviene un campione di quarzo, in cristalli, assai interessanti per il loro aspetto fisico e abito cristallografico molto diversi dal solito.

Anzitutto la loro lucentezza, anzichè vitrea, è grassa, quasi sericea, per una leggera increspatura delle facce; il colore è bianco-grigiastro e risulta causato da una speciale nebulosità esistente nell'interno dei cristalli i quali sono, per questo fatto anche, appena traslucidi.

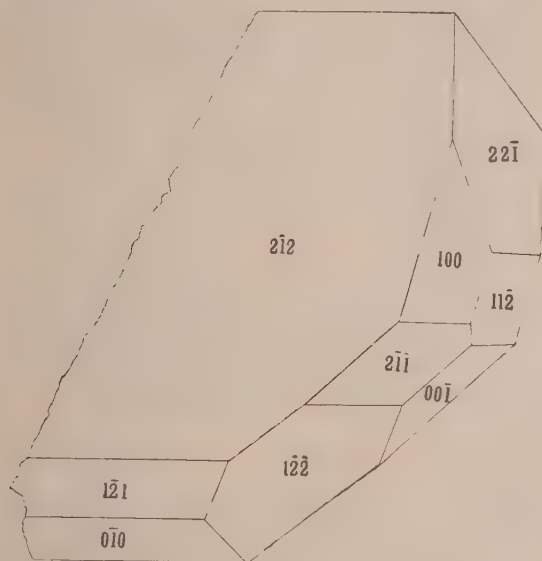
Le forme cristalline, poi, sono tutte fortemente distorte e addirittura irrecognoscibili senza preliminar misura angolare. Neanche l'orientamento cristallografico riesce possibile, mancando qualsiasi traccia di strie sulle facce di $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, che, per conseguenza, più non si distinguono da quelle delle altre forme.

L'*habitus*, contrariamente a quel che si verifica nel quarzo, è spiccatamente tabolare, poichè, per dimensioni di 7×7 mm., lo spessore è, in alcuni cristalli, di circa 2 mm. Le facce secondo le quali è avvenuto l'appiattimento si mostrano rugose e sono meno piane e meno lucenti delle

altre che limitano le lamine alla periferia. Queste lamine sono sovente sovrapposte le une alle altre, e giammai finite tutt'intorno al loro margine.

Oltre a questi cristalli, d'abito affatto speciale, se ne notano altri di forma tozza, bipiramidata, con esili faccette di prisma assai lucenti, che non presentano niente di notevole all'infuori della mancanza ancora di strie tanto sul prisma quanto sui rombaedri.

All'esame goniometrico si riconosce agevolmente che le facce limitanti i cristalli tabulari sono ancora quelle del prisma $b\{2\bar{1}\bar{1}\}$, e dei due rombaedri $r\{100\}$, $q\{22\bar{1}\}$.



Adattando l'orientazione cristallografica di Goldschmidt ho disegnato, nella figura qui unita, il cristallo che venne staccato per le misure. Come risulta chiaramente, la tabularità è avvenuta secondo una faccia del rombaedro inverso $q\{22\bar{1}\}$, e precisamente, nell'orientazione suddetta, parallelamente alla faccia $(2\bar{1}2)$ o alla sua opposta.

A causa della non perfetta specularità delle facce, turbata dalla presenza della già ricordata increspatura, le immagini luminose non sono mai semplici, ma bensì in gruppi più o meno confusi e sbavati. Ciò spiega la notevole divergenza che passa fra i valori angolari misurati e quelli calcolati. La ragione di tale differenza va poi, forse, anche cercata nella speciale condizione genetica in cui si sono prodotti quei caratteristici cristalli.

Le misure fatte per il riconoscimento delle singole facce sono le seguenti, messe a confronto coi valori calcolati dell'angolo $(100):(22\bar{1}) = 46^\circ 15' 52''$, dato dal Kuppfer ed accettato dall'Hintze ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Handbuch der Mineralogie*, vol. I, pag. 1266.

$(100) : (2\bar{1}2) =$	mis. 47° 0' circa;	calc. 46° 16'
" : $(22\bar{1}) =$	" 45 42	" "
" : $(11\bar{2}) =$	" 66 30	" 66 52
" : $(2\bar{1}\bar{1}) =$	" 37 50	" 38 13
$(2\bar{1}2) :$	" = " 66 20	" 66 52
$(11\bar{2}) :$	" = " 60 30	" 60 0
$(00\bar{1}) :$	" = " 67 30	" 66 52
$(1\bar{2}\bar{2}) :$	" = " 37 42	" 38 13
" : $(1\bar{2}1) =$	" 65 0 circa;	" 66 52
" : $(0\bar{1}0) =$	" 45 30	" 46 16
$(00\bar{1}) : (\bar{2}1\bar{2}) =$	" 47 0 circa;	" "
$(22\bar{1}) : (010) =$	" 45 30	" "
$(1\bar{2}1) : (0\bar{1}0) =$	" 37 58	" 38 13

Ho riportato questo quadro per far vedere che la maggior parte degli angoli misurati ha realmente un valore inferiore a quello voluto dal calcolo; e quindi rimane dimostrato che, durante la cristallogenesi, vi è stata una perturbazione anche rispetto alla posizione delle facce.

Chimica fisica. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue.*

Nota IV: *Sulla dissociazione elettrolitica del bicarbonato di sodio*, di E. D'AGOSTINO e G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente FILIPPO BORTAZZI.

Nelle nostre Note precedenti, II e III, mediante misure di conduttività di soluzioni assai diluite di bicarbonati alcalini, abbiamo determinato la mobilità dello ione HCO_3' per la temperatura 18° ($\mu_{\infty \text{HCO}_3'} = 39,3$) e per la temperatura 37° ($\mu_{\infty \text{HCO}_3'} = 58,2$). Profittando di questi valori, abbiamo voluto studiare la dissociazione del bicarbonato di sodio, eseguendo misure di conduttività su soluzioni più concentrate delle precedenti. I risultati delle nostre misure sono riportati nelle due tabelle seguenti (tab. 1^a: soluzioni di bicarbonato di sodio a 18° C; tab. 2^a: soluzioni di bicarbonato di sodio a 37° C): dai valori della nostra seconda Nota si è ricavata la conduttività limite a 18° (= 82,9) ed a 37° (= 122,0), e, d'altro lato, profittando del fatto, riconosciuto in questo nostro precedente lavoro, che, per soluzioni abbastanza concentrate (e cioè per concentrazioni maggiori di 0,01 mol.), si può fare a meno di qualsiasi correzione della conduttività trovata, purchè la solu-

zione e le diluizioni del bicarbonato siano fatte in acqua che contenga una discreta quantità di acido carbonico, abbiamo preparato le nostre soluzioni adoperando acqua che conteneva sciolte circa 0,02 moli di acido carbonico.

1. — *Dissociazione del bicarbonato di sodio a 18° C.*

Moli NaHCO_3 per litro $= n$	Conduttività specifica trovata, meno la condutt. propria dell'acqua $= x$	Conduttività molecolare $\mu = 1000 \frac{x}{n}$	Grado di dissociazione $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$
0	—	$82,9 = \mu_\infty$	1,0000
0,009387	0,0 ₅ 7278	77,54	0,9354
0,02347	0,0 ₅ 1735	73,93	0,8918
0,04694	0,0 ₅ 3324	70,81	0,8542
0,09387	0,0 ₅ 6383	68,00	0,8203
0,1877	0,0 1188	63,27	0,7632

2. — *Dissociazione del bicarbonato di sodio a 37° C.*

0	—	$122,0 = \mu_\infty$	1,0000
0,009387	0,001093	116,4	0,9541
0,02347	0,002593	110,5	0,9057
0,04694	0,004985	106,2	0,8705
0,09387	0,009454	100,7	0,8254
0,1877	0,01756	93,56	0,7669

Siccome nelle Note consecutive avremo spesso bisogno dei gradi di dissociazione di soluzioni determinate di bicarbonato di sodio, facciamo seguire una tabella completa dei gradi di dissociazione del bicarbonato, ottenuta a mezzo di interpolazioni dalle due tabelle precedenti.

3. — *Gradi di dissociazione del bicarbonato di sodio a 18° e a 37° C.*

Moli NaHCO_3 per litro	Temperatura 18° C.		Temperatura 37° C.	
	Grado di dissociazione	Differenze	Grado di dissociazione	Differenze
0,005	0,957		0,972	
0,010	0,933	24	0,952	20
0,015	0,915	18	0,933	19
0,020	0,900	15	0,918	15
0,025	0,889	11	0,904	14
0,030	0,879	10	0,893	11
0,035	0,870	9	0,885	8
0,040	0,862	8	0,878	7
0,045	0,856	6	0,872	6
0,050	0,851	5	0,866	6
0,055	0,847	4	0,860	6
0,060	0,843	4	0,854	6
0,065	0,839	4	0,849	5
0,070	0,836	3	0,845	4
0,075	0,833	3	0,841	4
0,080	0,829	4	0,837	4
0,085	0,826	3	0,833	4
0,090	0,823	3	0,829	4
0,095	0,820	3	0,825	4
0,100	0,817	3	0,822	3
0,110	0,810	7	0,816	6
0,120	0,804	6	0,809	7
0,130	0,798	6	0,803	6
0,140	0,792	6	0,796	7
0,150	0,786	6	0,790	6
0,160	0,780	6	0,784	6
0,170	0,774	6	0,778	6
0,180	0,768	6	0,772	6
0,190	0,762	6	0,766	6
0,200	0,757	5	0,760	6

Ora ci interessa molto di profittare dei dati precedenti per determinare il grado di dissociazione del bicarbonato di sodio del sangue; questo valore ci è indispensabile per le considerazioni che faremo nelle Note consecutive.

Per ricavare il grado di dissociazione del bicarbonato di sodio del sangue, dobbiamo considerare specialmente le variazioni di tale valore per la presenza di quantità discrete di cloruro sodico, che può essere considerato, in via approssimativa, come l'unico elettrolita del plasma al di fuori dello stesso bicar-

bonato: infatti la somma dei gr. equiv. di tutti gli altri sali del sangue è, generalmente, appena l'8 % delle somme dei gr. equival. $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$. Abbiamo calcolato innanzi tutto una tabella delle soluzioni di NaCl e di NaHCO_3 rispettivamente isoidriche alla temperatura 37° ; per il calcolo dei gradi di dissociazione del NaCl a 37° ci siamo serviti dei dati di Kohbraush a 18° e dei coefficienti di temperatura di Arrhenius ⁽¹⁾, che abbiamo prescelti in mezzo a molti altri dati, per il fatto che tali coefficienti sono stati misurati fra le temperat. 18° e 52° , e sono quindi assai adatti per le correzioni alla temp. 37°C . Dai nostri calcoli risulta che il cloruro sodico è meno dissociato alla temperatura 37° che non alla temp. 18° ; questo fatto può dedursi anche dalle ricerche di Noyes e Coolidge ⁽²⁾, i quali autori hanno dimostrato chiaramente l'influenza depressiva esercitata dalla temperatura sulla dissociazione elettrolitica del cloruro sodico. Segue la tabella delle soluzioni isoidriche di NaCl e di NaHCO_3 .

4. Soluzioni isoidriche di cloruro e bicarbonato sodico.

Alla temperatura 18°C .			Alla temperatura 37°C .		
Grado di dissociazione $= \alpha$	Mol NaCl per litro $= N_i$	Mol NaHCO_3 per litro $= n_i$	Grado di dissociazione $= \alpha$	Mol NaCl per litro $= N_i$	Mol NaHCO_3 per litro $= n_i$
0,933	0,011	0,010	0,952	0,010	0,010
0,900	0,030	0,020	0,918	0,020	0,020
0,879	0,049	0,030	0,893	0,032	0,030
0,862	0,071	0,040	0,878	0,045	0,040
0,851	0,088	0,050	0,866	0,057	0,050
0,843	0,103	0,060	0,854	0,071	0,060
0,836	0,117	0,070	0,845	0,083	0,070
0,829	0,132	0,080	0,837	0,097	0,080
0,823	0,147	0,090	0,829	0,110	0,090
0,817	0,163	0,100	0,822	0,125	0,100
0,810	0,182	0,110	0,816	0,140	0,110
0,804	0,203	0,120	0,809	0,156	0,120
0,798	0,227	0,130	0,803	0,173	0,130
0,792	0,250	0,140	0,796	0,195	0,140
0,786	0,277	0,150	0,790	0,216	0,150
0,780	0,300	0,160	0,784	0,238	0,160
0,774	0,329	0,170	0,778	0,261	0,170
0,768	0,356	0,180	0,772	0,287	0,180
0,762	0,386	0,190	0,766	0,315	0,190
0,757	0,414	0,200	0,760	0,340	0,200

⁽¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. 9, S. 339 [1892].

⁽²⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. 46, S. 375 [1903].

Per calcolare il grado di dissociazione α di una soluzione, che contenga n moli Na HCO_3 e N moli Na Cl in un litro, è necessario di costruire una curva in base alla tabella precedente (tab. IV), segnando sulle ascisse i valori n_i , e sulle ordinate i valori N_i ; chiamando allora v_i il volume in litri occupato dalla soluzione isodrica Na HCO_3 , si dovrà calcolare una serie di valori $\frac{n}{v_i}$ ed $\frac{N}{1 - v_i}$, assumendo dei valori v_i arbitrarii. Con i valori così ottenuti si costruirà una seconda curva sovrapposta alla prima, segnando sulle ascisse i valori $\frac{n}{v_i}$, e sulle ordinate i valori $\frac{N}{1 - v_i}$. Il punto d'incrocio delle due curve darà le concentrazioni isodriche desiderate, e dalle tabelle su riferite sarà possibile di ricavare senz'altro il grado di dissociazione che si voleva conoscere.

In un dato plasma sanguigno siano ad esempio contenute 0.14 moli Na Cl per litro ($N = 0,14$) ed 0,015 moli Na HCO_3 per litro ($n = 0.015$) alla temperatura 37°C . Per $v_i = 0,13$, si ha $\frac{n}{v_i} = 0.1153$ ed $\frac{N}{1 - v_i} = 0.161$; per $v_i = 0,12$ si ha $\frac{n}{v_i} = 0,125$ ed $\frac{N}{1 - v_i} = 0,159$; per $v_i = 0,11$ si ha $\frac{n}{v_i} = 0.1363$ e $\frac{N}{1 - v_i} = 0,1573$. La curva ottenuta con questi valori incrocia l'altra curva in corrispondenza dell'ordinata 0,159 e dell'ascissa 0,122. Dalla tabella 4^a o 3^a si ricava che il grado di dissociazione di una soluzione contenente 0,122 moli Na HCO_3 per litro è eguale a 0,808. In conseguenza di ciò il plasma sanguigno considerato contiene $0.808 \times 0.015 = 0.0121$ $\text{H CO}_3'$ -grammoioni, $0,808 \times 0,14 = 0.113$ Cl' -grammoioni, $0,0150 - 0.0121 = 0.0029$ moli Na HCO_3 indissociato, e $0.140 - 0.113 = 0,027$ moli Na Cl indissociato.

I dati precedenti possono dunque servire per il calcolo della dissociazione del bicarbonato del sangue; di essi faremo molteplici applicazioni nelle Note successive.

Chimica-fisiologica. — *Sul metabolismo degli aminoacidi nell'organismo. VI: Sul destino degli aminoacidi contenuti nel lume o nella mucosa dell'intestino.* Nota del dott. UGO LOMBROSO e CAMILLO ARTOM, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Uno di noi studiando il comportamento degli aminoacidi circolanti col sangue nel tessuto intestinale, osservò che generalmente si ha un più o meno notevole aumento degli aminoacidi nel tessuto (inferiore però a quello che si era in altri tessuti riscontrato); in un caso invece constatò il fenomeno opposto ⁽¹⁾. È da avvertirsi che quest'ultima esperienza era stata eseguita, a differenza delle altre, con intestino di cane alimentato: ed in queste condizioni si ritrovò nella mucosa intestinale una notevolissima quantità di aminoacidi.

Varie ipotesi si potevano formulare per spiegare il differente comportamento degli aminoacidi nel summenzionato caso: anzitutto si poteva pensare ad una loro diversa distribuzione nei vari tratti dell'intestino; di modo che il contenuto del campione prelevato non corrispondesse esattamente allo sperimentato. Non avendo mai prima di allora osservato un simile fenomeno, non era stata adottata la precauzione di prendere per campione un segmento orale ed uno aborale prossimi al segmento sperimentato; ciò che in seguito fu fatto.

Le altre ipotesi che si potevano ancora formulare per interpretare il risultato ottenuto, corrispondono alle ipotesi che sono in discussione sul destino degli aminoacidi sviluppatisi durante la digestione: e cioè che essi vengano assorbiti come tali ed immessi inalterati nel torrente sanguigno, come tende ad ammettere la scuola di Van Slyke ⁽²⁾. Bottazzi ecc.; o che subiscano prima di penetrare nel circolo sanguigno, un processo sintetico, come affermano Abderhalden e la sua scuola; o che finalmente gli aminoacidi vengano disaminati per opera di enzimi endo-cellulari dell'epitelio intestinale, come ritengono Pavlow, Nencki ⁽³⁾, ed altri autori, in base alle indagini sul contenuto in NH_3 del sangue portale.

⁽¹⁾ Lombroso, Rend. R. Accad. Lincei, vol. XXIV, pag. 475, an. 1915.

⁽²⁾ Journ. of Biol. Chem., vol. XII, pag. 399, an. 1912.

⁽³⁾ Zeitschrift f. Physiol. Chem., vol. XXV, pag. 449, 1898; vol. XXXV, pag. 246, an. 1902.

A quest'ultima ipotesi fornirebbero argomento favorevole le indagini di G. Bostock (¹), dalle quali risulta che, per azioni di estratti enterici, si possono distruggere *in vitro* gli aminoacidi con formazione di NH_3 .

Sarebbero invece contrarie a tale dottrina le ricerche di Folin e Denis (²), i quali, adottando un più delicato metodo di determinazione dell' NH_3 , affermarono che il sangue delle vene mesenteriche non varia sensibilmente nel suo contenuto ammoniacale a digiuno o durante l'assorbimento di sostanze proteiche.

Dato il grande interesse del problema, abbiamo ritenuto fosse opportuno di estendere le indagini già iniziate nella Nota precedente sul comportamento degli aminoacidi sciolti nel liquido (sangue o Ringer) usato per la circolazione artificiale di segmenti intestinali.

E cioè abbiamo allargato le ricerche ai fenomeni che si svolgono quando gli aminoacidi si trovano non nel liquido circolante, ma nell'epitelio o nel lume intestinale.

Per lo studio del comportamento degli aminoacidi già immedesimati nella mucosa intestinale, abbiamo adoperato intestino di cani in digestione. Si procedeva ad un rapido lavaggio dell'intestino che veniva quindi diviso in sei segmenti diversi. Di questi, alternativamente, uno veniva reso inadatto alla circolazione con la legatura dei suoi vasi; e l'altro, immediatamente confinante, veniva lasciato intatto. E così via, di modo che si avevano tre segmenti che servivano di campione per desumere con buona approssimazione il contenuto in aminoacidi del complessivo intestino, eludendo il pericolo di incorrere in una inesatta valutazione di essi per una loro ineguale distribuzione.

Queste esperienze sarebbero state, per la loro disposizione sperimentale, quelle che più corrispondevano alle condizioni normali in cui si trovano gli aminoacidi durante il loro assorbimento, sia rispetto alla qualità, sia rispetto alla mescolanza dei vari aminoacidi.

Non sempre però abbiamo potuto, nelle nostre ricerche, sperimentare con intestini ricchi di aminoacidi in maniera tale da permetterci di ottenere un risultato ben netto. Abbiamo quindi anche eseguite le nostre indagini introducendo in un segmento intestinale di un cane digiunante una quantità nota di aminoacidi sciolti in liquido di Ringer.

I.

Cane maschio: peso kg. 12. — Peso dell'intestino (diviso in sei sezioni, alternativamente irrorate e non irrorate) = gr. 350. Dopo circolazione = gr. 380, liberato dal mesenterio gr. 280, di cui non circolati gr. 120. Sangue (leggermente diluito con Rin-

(¹) Biochemical Journ. vol. VI, pag. 48, an. 1911.

(²) Journ. of Biol. Chem., vol. XI, pp. 87 e 162, a 1912.

ger) = cm^3 500. Pressione media Hg. mm. 110-150. Velocità media di circolazione al minuto cm^3 20. Durata della circolazione ore 1 e un quarto.

Per 100 cm^3 sangue la formoltitolazione richiede .	1,75 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	7,5 " " "
Per 120 gr. intestino la formoltitolazione richiede	21,6 " " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	16,8 " " "
NH ₃ per 100 cm^3 sangue corrisponde a	3,5 cm^3 H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50} n$
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	7 " " "
" per 120 gr. intestino corrisponde a	40 " " "
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	35 " " "

Complessivamente si ritrovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere = 23,75 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$. Se ne trovano in meno nell'intestino da richiedere = 7,1 cm^3 Na NH $\frac{1}{10} n$. Aumento assoluto: 21,6 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$.

II.

Cane maschio: peso kg. 6,7. — Peso dell'intestino = gr. 290. Dopo circolazione = gr. 350; liberato dal mesenterio = gr. 290, di cui 130 non circolati. Sangue cm^3 400. Pressione media Hg. mm. = 80-120. Velocità media al minuto = cm^3 11. Durata della circolazione ore 2 e mezzo.

Per 100 cm^3 sangue la formoltitolazione richiede .	2,2 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	3,75 " " "
Per 80 gr. intestino la formoltitolazione richiede .	41,25 " " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	20,25 " " "
NH ₃ per 100 cm^3 sangue corrisponde a	3,5 cm^3 H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50} n$
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	3,8 " " "
" per 80 gr. intestino corrisponde a	26,1 " " "
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	24,8 " " "
Acetone per 100 cm^3 sangue circolato	tracce

Complessivamente si trovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere 4 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$. Se ne trovano in meno nell'intestino da richiedere 42 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$. Deficit assoluto = 38 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$.

III.

Cane femmina: peso kg. 4. — Si introducono direttamente nel duodeno cm^3 70 di una soluzione di peptone all'8 % circa, e dopo ore 1 e mezza si inizia l'esperienza come le precedenti. Peso dell'intestino = gr. 160. Dopo circolazione = gr. 178; liberato dal mesenterio = gr. 135, di cui gr. 47 non circolati. Sangue (diluito con soluzione di Ringer) = cm^3 400. Pressione Hg. mm. 120-160. Velocità media al minuto cm^3 12. Durata della circolazione ore 1 e mezza.

Per 100 cm^3 sangue la formoltitolazione rivela solo	tracce
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	3 cm^3 Na OH $\frac{1}{10} n$.
Per 41 gr. intestino la formoltitolazione richiede	7,9 " " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	4,6 " " "

NH ₃ per 100 cm. ³ sangue dopo circolaz. corrisp. a	4,5	cm. ³ H ₂ SO ₄ ¹ / ₅₀ n
" " 44 gr. intestino	20	" " "
" " 44 gr. " dopo circolazione . . .	21	" " "

Complessivamente si trovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere circa 11,5 cm.³ Na OH ¹/₁₀ n. Se ne ritrovano in meno nel tessuto da richiedere 6,7 cm.³ Na OH ¹/₁₀ n. Aumento assoluto = 4,8 cm.³ Na NH ¹/₁₀ n.

IV.

Cane maschio: peso kg. 8. — Sacrificato 8 ore dopo abbondante pasto di carne. Peso dell'intestino = gr. 270. Dopo circolazione = gr. 300; liberato dal mesenterio = gr. 233, di cui non circolati gr. 94. Sangue cm.³ 400. Pressione media Hg. mm. 120-180. Velocità circolatoria per minuto = cm.³ 4-6. Durata della circolazione ore 1 e un quarto.

Per 100 cm. ³ sangue la formoltitolazione richiede .	2	cm. ³ Na OH ¹ / ₁₀ n.
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	6,9	" " "
Per 50 gr. intestino la formoltitolazione richiede .	14	" " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	10	" " "
NH ₃ per 100 cm. ³ sangue circolato corrisponde a .	3	cm. ³ H ₂ SO ₄ ¹ / ₅₀ n

Complessivamente si ritrovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere 17,5 cm.³ Na OH ¹/₁₀ n. Se ne trovano in meno nell'intestino da richiedere 11,1 cm.³ Na OH ¹/₁₀ n. Aumento assoluto = 6,4 Na OH ¹/₁₀ n.

V.

Cane maschio: peso kg. 10. — Digiuno da 24 ore. Peso dell'intestino posto a circolare gr. 95. Dopo circolazione gr. 100; liberato dal mesenterio gr. 65. Si introducono nel lume intestinale gr. 2 di α-alanina in liquido Ringer cm.³ 40. Sangue cm.³ 400. Pressione Hg. mm. 80-120. Velocità media al minuto cm.³ 10. Durata della circolazione ore 3.

Per 100 cm. ³ sangue la formoltitolazione richiede .	2	cm. ³ Na OH ¹ / ₁₀ n
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	10,6	" " "
Per 65 gr. intestino la formoltitolazione richiede .	38,2	" " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	37,2	" " "
NH ₃ per 100 cm. ³ sangue corrisponde a	2,5	cm. ³ H ₂ SO ₄ ¹ / ₅₀ n
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	14	" " "
" per 65 gr. intestino corrisponde a	5	" " "
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	11	" " "
Introdotta nel lume intestinale α-alanina pari a .	230	cm. ³ Na OH ¹ / ₁₀ n
Ritrovansi " " dopo circolazione . .	107,2	" " "
NH ₃ " " " " . .	13	cm. ³ H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n

Complessivamente si trovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere 34 cm.³ Na OH ¹/₁₀ n. Nella parete intestinale dopo circolazione

se ne ritrovano in più da richiedere 1 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Nell'interno del lume intestinale ne sono scomparse durante la circolazione da richiedere 122,8 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Il deficit assoluto è dunque pari a 87,8 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n.

VI.

Cane maschio: peso kg. 28. — Digiuno da 48 ore. Peso dell'intestino posto a circolare gr. 155. Dopo circolazione gr. 170: liberato dal mesenterio, grasso ecc.; gr. 66. Si introducono nel lume intestinale α -alanina gr. 2 in Ringer = cm.³ 80. Sangue = cm.³ 500. Pressione Hg. mm. 60-120. Velocità media per minuto cm.³ 35. Durata della circolazione == ore 1 e mezza.

Per 100 cm. ³ sangue la formoltitolazione richiede .	5,1	cm. ³ Na OH $\frac{1}{10}$ n
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	15,7	" " "
Per 66 gr. intestino la formoltitolazione richiede	14,3	" " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	41,2	" " "
NH ₃ per 100 cm. ³ sangue corrisponde a	1,5	cm. ³ H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50}$ n
" " " dopo circolaz. corrisp. a	4	" " "
" per 66 gr. intestino corrisponde a	16	" " "
" " " dopo circolaz. corrisp. a	13,3	" " "
Acetone per 100 cm. ³ sangue circolato corrisp. a .	3,2	" I $\frac{1}{10}$ n
Introdotti nel lume intestinale 2 gr. di α -alanina che alla formoltitolazione richiedono . . .	230	cm. ³ Na OH $\frac{1}{10}$ n
Ritrovansi nel lume intestinale tante sostanze titolabili al formolo da richiedere	97	" " "

Complessivamente si ritrovano in più nel sangue tante sostanze titolabili al formolo da richiedere 49,1 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Se ne trovano in più nella parete intestinale da richiedere 26,9 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Nell'interno del lume intestinale ne sono scomparse durante la circolazione tante da richiedere 133 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Deficit assoluto, 57 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n.

VII.

Cane maschio: peso kg. 19. — Digiuno da 48 ore. Peso dell'intestino posto a circolare gr. 120. Dopo circolazione gr. 130; liberato dal mesenterio gr. 90. Si introducono nel lume intestinale gr. 2 glicocolla in liquido Ringer cm.³ 50. Sangue cm.³ 500. Pressione Hg. mm. 40-60. Velocità per minuto cm.³ 18. Durata ore 1 e un quarto.

Per 100 cm. ³ sangue la formoltitolazione richiede .	4,3	cm. ³ Na OH $\frac{1}{10}$ n
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	7,2	" " "
Per 90 gr. intestino la formoltitolazione richiede	23,4	" " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	53,2	" " "
NH ₃ per 100 cm. ³ sangue corrisponde a	1,5	cm. ³ H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50}$ n
" " " dopo circolaz. corrisp. a	3,5	" " "
" per 90 gr. intestino corrisponde a	12	" " "
" " " dopo circolaz. corrisp. a	18	" " "
Acetone per 100 cm. ³ sangue circolato	6,8	" I $\frac{1}{10}$ n

2 gr. glicocolla introdotti nel lume intestinale alla formoltitolazione richiedono	250	cm. ³ Na OH $\frac{1}{10}$ n.
Dopo circolazione il liquido nel lume intestinale alla formoltitolazione richiede	175	" " "
NH ₃ del liquido nel lume intestinale corrisp. a	15	" H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50}$ n

Complessivamente si ritrovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere 13,8 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Nella parete intestinale se ne ritrovano in più da richiedere 29,8 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Nell'interno del lume intestinale durante la circolazione ne sono scomparse da richiedere 75 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. *Deficit* assoluto 81,4 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n.

VIII.

Cane maschio: peso kg. 10. — Digiuno da 24 ore. Peso dell'intestino prima di circolare = gr. 105. Dopo circolazione = gr. 110; liberato dal mesenterio = gr. 62. Si introducono nel lume intestinale glicocolla gr. 2. Sangue (molto diluito con soluzione di Ringer) = cm.³ 450. Pressione Hg. mm. 60-80. Velocità media per minuto cm.³ 18. Durata della circolazione ore 1 e un quarto.

Per 100 cm. ³ sangue la formoltitolazione richiede	2,3	cm. ³ Na OH $\frac{1}{10}$ n
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	14,4	" " "
Per 62 gr. intestino la formoltitolazione richiede	14,6	" " "
" " " dopo circolazione la formoltitolazione richiede	39	" " "
NH ₃ per 100 cm. ³ sangue dopo circolaz. corrisp. a	4,5	" H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50}$ n
" per 62 gr. intestino corrisponde a	16,2	" " "
" " " " dopo circolaz. corrisp. a	17,4	" " "
2 gr. glicocolla introdotti nell'intestino alla formoltitolazione richiedono	250	" Na OH $\frac{1}{10}$ n
Dopo circolazione il liquido nel lume intestinale alla formoltitolazione richiede	120	" " "

Complessivamente si ritrovano in più nel sangue circolato tante sostanze titolabili al formolo da richiedere 54,5 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Nella parete intestinale se ne ritrovano in più da richiedere 24,4 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. Nell'interno del lume intestinale durante la circolazione ne sono scomparse tante da richiedere 130 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n. *Deficit* assoluto 51,1 cm.³ Na OH $\frac{1}{10}$ n.

Dalle nostre ricerche risulta che:

I) La quantità di aminoacidi che si trovano nel sangue che ha servito alla circolazione di un segmento intestinale è costantemente aumentata;

II) Nelle esperienze eseguite senza l'introduzione di aminoacidi dall'esterno, si osservò quasi sempre che l'aumento di essi nel sangue è superiore alla quantità di aminoacidi scomparsi nella mucosa intestinale. Questo inatteso risultato ci dimostra che nelle nostre ricerche più fenomeni dovevano fra di loro interferire in modo da non permettere una facile disamina

di essi. Anzitutto deve essersi certamente formata una notevole quantità di aminoacidi per opera di altre sostanze preesistenti nella mucosa intestinale: sulla natura e sull'origine delle quali non ci è facile ora formulare ipotesi, in difetto di indagini appropriate che in avvenire ci proponiamo di eseguire.

Noi ci troviamo probabilmente di fronte a reazioni enzimatiche di carattere antagonista che si accavallano e si susseguono in forme complesse e svariate, e di esse non possiamo che constatare l'azione prevalente.

Si svolge forse, per opera della mucosa intestinale, qualche cosa di simile a quello che già uno di noi aveva osservato in ricerche sulla reversibilità degli enzimi lipasici ⁽¹⁾; nelle quali si dimostra che il secreto pancreatico è capace di compiere alternativamente le due opposte funzioni, idrolisi e sintesi del grasso, a seconda dell'ambiente in cui agisce e delle manipolazioni a cui è stato sottoposto.

III) Nelle esperienze in cui erasi introdotta nell'intestino una quantità notevole di aminoacidi puri, si osservò che l'aumento del contenuto in aminoacidi del sangue, pur essendo molto notevole, fu sempre assai inferiore alla diminuzione avvertita, dopo la circolazione, nel contenuto in aminoacidi dell'intestino (nel suo complesso, tessuto e soluzione introdotta). Ed il *deficit* assoluto superò persino in queste ricerche il 30 %.

In tutte le esperienze eseguite nelle varie disposizioni sperimentali si osservò che mai il contenuto di corpi acetonici veniva sensibilmente modificato.

Il contenuto in NH_3 si elevò sempre, ma in misura limitata.

Ma siccome si è pure costantemente notata una diminuzione nel contenuto in NH_3 nel tessuto intestinale dopo la circolazione, così ci sembra molto attendibile il sospetto che qui si tratti, più che altro, di un semplice riversarsi nel sangue (nel quale il contenuto in NH_3 è lievissimo) dei sali ammoniacali che si trovano in assai cospicua misura nel tessuto intestinale.

In ciò i nostri risultati coincidono con l'opinione del Folin, il quale sosteneva che gli aminoacidi vengano assorbiti senza che si svolga nell'intestino una loro disamidazione durante l'assorbimento.

Per tutti gli argomenti accennati riteniamo che la maggior parte degli aminoacidi scomparsi in queste ultime esperienze, siano stati utilizzati per la sintesi di complessi più o meno elevati.

Non ci paiono quindi accettabili, rispetto alle ipotesi che si dibattono sulla forma nella quale le sostanze proteiche penetrano nella crasi sanguigna, quelle dottrine che vogliono limitarla ad una sola forma, ad esclusione di tutte le altre.

(1) Lombroso, Arch. farm. e scienze affini, vol. XIV, pag. 429 (1912).

Fisiologia. — *Sul metabolismo degli aminoacidi nell'organismo.*
V: *Sul metabolismo degli aminoacidi circolanti nel muscolo in funzione.* Nota del dott. UGO LOMBRIO e LUDOVICO PATERNI, presentata dal Socio LUIGI LUCIANI.

In una precedente serie di ricerche uno di noi ⁽¹⁾ ha osservato che, facendo circolare nel tessuto muscolare di cane vari aminoacidi sciolti in liquido di Ringer, si avverte una più o meno notevole diminuzione del contenuto di aminoacidi del liquido circolante. Gli aminoacidi scomparsi venivano però ritrovati nella loro totalità, o quasi, depositati nel tessuto muscolare: e non poterasi quindi affermare che essi avessero preso una qualsiasi parte nel metabolismo del muscolo sperimentato.

Se, invece che nel liquido di Ringer, gli aminoacidi si scioglievano nel sangue dell'animale, allora si avvertiva una loro diminuzione anche maggiore; e soltanto una parte degli aminoacidi scomparsi si trovava depositata nel muscolo.

Tali esperienze erano state eseguite su tessuto muscolare in riposo. Abbiamo creduto meritasse il prezzo dell'opera il ripetere queste esperienze su tessuto muscolare mantenuto in attività funzionale: e ciò abbiamo fatto, sia per estendere le nostre conoscenze sull'argomento, sia per tentare di chiarire alcuni problemi che si erano affacciati nelle indagini precedenti.

Poco ci è noto del ricambio delle sostanze proteiche nel tessuto muscolare funzionante, e per lo più le indagini sono state limitate al comportamento delle proteine del plasma. Interessanti a questo proposito sono i risultati ottenuti dal Pugliese ⁽²⁾: facendo circolare sangue nei muscoli tetanizzati, egli vide che si eleva notevolmente il quoziente delle sieroproteine non coagulabili al calore, le quali però si possono spontaneamente ripristinare, dimostrando quindi che il processo è di natura reversibile.

Sul comportamento degli aminoacidi circolanti in muscolo funzionante non esistono che le osservazioni del Buglia ⁽³⁾ su cuore di coniglio, con esito totalmente negativo: e ciò probabilmente, come già si è detto nella Nota precedente, perchè le ricerche del Buglia erano state eseguite con aminoacidi sciolti in liquido di Ringer. Dato che a noi invece, nelle esperienze con sangue, risultò una effettiva scomparsa di aminoacidi circolanti, si presentava interessante l'indagare se tale scomparsa veniva ad elevarsi, ed in quale misura, per effetto del lavoro muscolare.

⁽¹⁾ Rendiconti R. Accad. Lincei, vol. XXIV, pp. 57-149 (1915).

⁽²⁾ Archives Italiennes de Biologie, vol. LV, pag. 359 (1901).

⁽³⁾ Arch. di Farm. sper. e scienze affini, vol. XVII, pag. 227 (1914).

Inoltre, nelle esperienze di cui è riferito nella Nota sopracitata, non avevamo potuto determinare l'esatto destino di una parte degli aminoacidi scomparsi: e precisamente di quella che non poteva essere giustificata dall'aumento di NH_3 nel sangue. Sorgeva il dubbio che questa parte non fosse stata distrutta, ma utilizzata invece per processi sintetici con formazioni di più o meno elevati complessi di aminoacidi. Ovvero si affacciava l'ipotesi che gli aminoacidi scomparsi fossero stati realmente bruciati: ma che l' NH_3 liberatasi venisse in parte utilizzata alla formazione di altri corpi azotati. Sulla possibilità di utilizzare l' NH_3 per costituire sostanze azotate più complesse, testimoniano le ricerche di Embden ed allievi (¹), dalle quali risulta che, facendo circolare NH_3 nel fegato, si può ottenere la formazione di aminoacidi. Inoltre, da Abderhalden ed allievi (²) è stato affermato che con soli sali di NH_3 si può mantenere l'equilibrio azotato, ed anche aver ritenzione di N.

Nelle presenti esperienze abbiamo sistematicamente determinato il quantitativo di acetone che si rinveniva nel sangue, prima e dopo la circolazione nel muscolo funzionante. In quantochè, secondo le importanti ricerche del Flatow (³), l'acetone si forma costantemente nella disaminazione dei vari aminoacidi.

* * *

Per l'esperimento si procedeva nel seguente modo:

Ucciso l'animale per dissanguamento, si disarticolava l'arto destro, isolando un tratto del nervo sciatico: si applicava un peso di gr. 200 all'estremità dell'arto, e lo si innestava nell'apparecchio di circolazione Lind.

Durante la circolazione si faceva contrarre l'arto ogni 3-5 secondi, con colpi di corrente indotta sullo sciatico; e quando questo appariva incapace di trasmettere l'eccitamento (dopo 20-30 minuti), si stimolava direttamente il tessuto muscolare.

I.

Cane maschio, kg. 7,100. — Circolazione con 410 cc. sangue e Ringer. Alanina gr. 3. Durata della circolazione 1 ora. Velocità tra 15 e 2 (¹). Pressione 80-130 mm. Hg. Eccitabilità notevole. Si mantiene sino alla fine. Peso dell'arto prima della circolazione, gr. 415. Dopo gr. 440. Tessuto osseo gr. 115.

Sangue	Aminoacidi (2) (p. cc. 7,9 $\text{NaOH}^{1/10}$ % NH_3)	{	d. cc. 2,5 $\text{H}_2\text{SO}_4^{1/50}$ %	Corpi acet. (3) (p. cc. 0,8 $\text{I}^{1/10}$ %)
	in 15 cc. {d. (4) " 6,7 " " in 100 cc. }			in 100 cc. {d. " 30 " }
Organo	Aminoacidi {p. " 16,7 " " NH_3 }	{	p. " 5,5 " "	d. " 7,5 " "
	in gr. 50 {d. " 17 " " in gr. 50 }			

(1) Il numero di cc. di sangue che circolarono in m'. (2) abbr.: aminoacidi. (3) abbr.: prima della circolazione. (4) abr.: dopo la circolazione.

(¹) Biochemische Zeitschrift, vol. XXXVIII, pag. 393 (1912).

(²) Zeitschrift f. Physiol. Chem., vol. LXXXVIII, pag. 1 (1912).

(³) Zeitschrift f. Physiol. Chem., vol. LXIV, pag. 367 (1910).

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. 44 $\text{NaOH}^{1/10}n$. Aumentano nel muscolo aminoacidi per cc. 10,3. Risulta un *deficit* per cc. 34,3 $\text{NaOH}^{1/10}n$.

II.

Cane maschio, kg. 6,500. — Circolazione con 500 cc. sangue e Ringer senza aggiunta di aminoacidi. Durata della circolazione ore 1 e mezza. Velocità tra 15 e 3. Pressione 70-110 mm. Hg. Eccitabilità discreta. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 360. Dopo, gr. 385. Tessuto osseo gr. 90.

Sangue	Aminoacidi	{ p. cc. 2,2 $\text{NaOH}^{1/10}n$ NH_3 }	{ d. cc. 3,5 $\text{H}_2\text{SO}_4^{1/50}n$ Corpi acet. ^{ci} }	{ d. cc. 1,8 $\text{I}^{1/10}n$ }
	in 100 gr. / d. n 1,7	" " in 100 cc. /		
Organo	Aminoacidi	{ p. n 7,5 " " NH_3 }	{ p. n 17 " " }	
	in gr. 50 / d. n 9	" " in gr. 50 / d. n 15	" "	

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. 3 $\text{NaOH}^{1/10}n$. Aumentano nel muscolo aminoacidi per cc. 12,5 $\text{NaOH}^{1/10}n$.

III.

Cane maschio, kg. 4,100. — Circolazione con 500 cc. sangue e Ringer. Alanina gr. 4. Durata della circolazione 2 ore. Velocità tra 16 e 3. Pressione 70-100 mm. Hg. Eccitabilità notevole. Si mantiene sine alla fine. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 390. Dopo, gr. 425. Tessuto osseo gr. 115.

Sangue	Aminoacidi	{ p. cc. 11,6 $\text{NaOH}^{1/10}n$ NH_3 }		{ d. (perduta) Corpi acet. ^{ci} }	{ p. (perduti) }
		in 15 cc. / d. n 7,7	" " in 100 cc. /		in 100 cc. / d. n
Organo	Aminoacidi	{ p. n 18,5 " " NH_3 }		{ p. cc. 7 $\text{H}_2\text{SO}_4^{1/50}n$ }	
		in gr. 50 / d. n 17,2	" " in gr. 50 / d. n 4	" "	

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. 147,9 $\text{NaOH}^{1/10}n$. Diminuiscono nell'organo per cc. 7,4 $\text{NaOH}^{1/10}n$. Risulta un *deficit* per cc. 155,3 $\text{NaOH}^{1/10}n$.

IV.

Cane femmina, kg. 4. — Circolazione con 420 cc. di sangue e Ringer. Alanina gr. 3. Durata della circolazione 20 minuti. Velocità tra 18 e 5. Pressione 80-110 mm. Hg. Eccitabilità notevolissima. Si mantiene fino alla fine. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 270. Dopo gr. 275. Tessuto osseo gr. 70.

Sangue	Aminoacidi	{ p. cc. 6,5 $\text{NaOH}^{1/10}n$ NH_3 }		{ d. cc. 7,5 $\text{H}_2\text{SO}_4^{1/50}n$ Corpi acet. ^{ci} }	{ p. cc. 3,2 I ^{1/10}n }}
		in 10 cc. / d. n 5,4	" " in 100 cc. /		in 100 cc. / d. n 44
Organo	Aminoacidi	{ p. n 6,2 " " NH_3 }		{ p. n 13 " " }	
		in gr. 50 / d. n 7,4	" " in gr. 50 / d. n 9,4	" "	

Scompaiono aminoacidi nel sangue per cc. 49 $\text{NaOH}^{1/10}n$. Aumentano nel muscolo aminoacidi per cc. 5,7 $\text{NaOH}^{1/10}n$. Risulta un *deficit* per cc. 41,5 $\text{NaOH}^{1/10}n$.

V.

Cane maschio, kg. 4,800. — Circolazione con 400 cc. di sangue e Ringer senza aggiunta di aminoacidi. Durata della circolazione 50 minuti. Velocità tra 16 e 2. Pres-

sione 70-120 mm. Hg. Eccitabilità notevole. Si mantiene fino alla fine. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 320. Dopo gr. 335. Tessuto osseo gr. 90.

Sangue Aminoacidi { p. cc. 3,6 NaOH $\frac{1}{10}n$ NH₃ { d. cc. 9,5 H₂SO₄ $\frac{1}{50}n$ Corpi acet. ci { p. cc. 0,1 I $\frac{1}{10}n$
in 100 cc. { d. " 4 " " in 100 cc. { in 100 cc. { d. " 4,4 " "

Organo Aminoacidi { p. " 11 " " NH₃ { p. " 6,2 " "
in gr. 50 { d. " 8 " " in gr. 50 { d. " 11,3 " "

Aumentano nel sangue aminoacidi per cc. 1 NaOH $\frac{1}{10}n$. Diminuiscono nel muscolo aminoacidi per cc. 11,4 NaOH $\frac{1}{10}n$. Risulta un deficit per cc. 10,4 NaOH $\frac{1}{10}n$.

VI.

Cane maschio, kg. 5,500. — Circolazione con 525 cc. sangue e Ringer. Glicocola gr. 4. Durata della circolazione 2 ore. Velocità tra 15 e 2. Pressione 80-110 mm. Hg. Eccitabilità notevole. Si mantiene fino alla fine. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 465. Dopo, gr. 500. Tessuto osseo gr. 120.

Sangue Aminoacidi { p. cc. 13,3 NaOH $\frac{1}{10}n$ NH₃ { d. cc. 45 H₂SO₄ $\frac{1}{50}n$ Corpi acet. ci { p. (perduti)
in 15 cc. { d. " 10,9 " " in 100 cc. { in 100 cc. { d. " "

Organo Aminoacidi { p. " 23,2 " " NH₃ { p. " 37,5 " "
in gr. 50 { d. " 22 " " in gr. 50 { d. " 18,5 " "

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. 105,8 NaOH $\frac{1}{10}n$. Diminuiscono nell'organo aminoacidi per cc. 5,1 NaOH $\frac{1}{10}n$. Risulta un deficit per cc. 110,9 NaOH $\frac{1}{10}n$.

VII.

Cane femmina, kg. 4,500. — Circolazione con 420 cc. di sangue e Ringer. Alanina gr. 3. Durata della circolazione 55 minuti. Velocità tra 16 e 6. Pressione 70-110 mm. Hg. Eccitabilità notevole in principio; alla fine è nulla. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 450. Dopo, gr. 470. Tessuto osseo gr. 105.

Sangue Aminoacidi { p. cc. 8,1 NaOH $\frac{1}{10}n$ NH₃ { d. cc. 2,5 H₂SO₄ $\frac{1}{50}n$ Corpi acet. ci { p. cc. 3,6 I $\frac{1}{10}n$
in 15 cc. { d. " 7,5 " " in 100 cc. { in 100 cc. { d. " 14,6 " "

Organo Aminoacidi { p. " 13,3 " " NH₃ { p. " 6,5 " "
in 50 gr. { d. " 14,1 " " in 100 cc. { d. " 17,5 " "

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. 26,8 NaOH $\frac{1}{10}n$. Aumentano nel muscolo aminoacidi per cc. 12,9 NaOH $\frac{1}{10}n$. Risulta un deficit per cc. 13,9 NaOH $\frac{1}{10}n$.

VIII.

Cane maschio, kg. 4,200. — Circolazione con 350 cc. di sangue e Ringer senza aggiunta di aminoacidi. Durata della circolazione 40 minuti. Velocità tra 16 e 2. Pressione 90-120 mm. Hg. Eccitabilità discreta; alla fine è minima. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 260. Dopo, gr. 275. Tessuto osseo gr. 92.

Sangue Aminoacidi { p. cc. 4,2 NaOH $\frac{1}{10}n$ NH₃ { d. cc. 3,5 H₂SO₄ $\frac{1}{50}n$ Corpi acet. ci { p. cc. 0,4 I $\frac{1}{10}n$
in 100 cc. { d. " 4 " " in 100 cc. { in 100 cc. { d. " 1,1 " "

Organo Aminoacidi { p. " 9,7 " " NH₃ { p. " 6 " "
in gr. 50 { d. " 8,2 " " in gr. 50 { d. " 9,5 " "

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. $1,3 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Diminuiscono nel muscolo aminoacidi per cc. $2,5 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Risulta un *deficit* per cc. $3,8 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$.

IX.

Cane femmina, kg. 5,100. — Circolazione con 400 di sangue e Ringer. Alanina gr. 3. Durata della circolazione 55 minuti. Velocità tra 15 e 2. Pressione 70-190 mm. Hg. Eccitabilità notevole in principio; in fine è spenta. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 490. Dopo gr. 515. Tessuto osseo gr. 140.

Sangue	Aminoacidi	{	p. cc. 8,4	NaOH $\frac{1}{10} n$	NH ₃	{	d. cc. 6,2	H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50} n$	Corpi acet. cl.	{	p. cc. 0,2	I $\frac{1}{10} n$
	in 15 cc.		d. "	7,5	"		in 100 cc.				d. "	2,4
Organo	Aminoacidi	{	p. "	9,8	"	NH ₃	{	p. "	6,2	"	"	"
	in gr. 50		d. "	12	"		in gr. 50		d. "	12	"	"

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. $37,5 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Aumentano nell'organo aminoacidi per cc. 9,8. Risulta un *deficit* per cc. $27,7 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$.

X.

Cane maschio, kg. 7,500. — Circolazione con 500 cc. di sangue e Ringer. Asparagina (neutralizzata) gr. 4. Durata della circolazione 2 ore e mezza. Velocità tra 16 e 4. Pressione 70-100 mm. Hg. Eccitabilità notevole; in fine è nulla. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 425. Dopo, gr. 465. Tessuto osseo gr. 150.

Sangue	Aminoacidi	{	p. cc. 5	NaOH $\frac{1}{10} n$	NH ₃	{	d. cc. 32,5	H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50} n$	Corpi acet. cl.	{	p. cc. 1,6	I $\frac{1}{10} n$
	in 15 cc.		d. "	4,1	"		in 100 cc.				d. "	1,8
Organo	Aminoacidi	{	p. "	10,5	"	NH ₃	{	p. "	15	"	"	"
	in gr. 50		d. "	12	"		in gr. 50		d. "	14	"	"

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. $40,9 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Aumentano nel muscolo aminoacidi per cc. $13,9 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Risulta un *deficit* per cc. $27 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$.

XI.

Cane femmina, kg. 4,700. — Circolazione con 500 cc. sangue e Ringer. Glicocolle gr. 3. Durata della circolazione 1 ora e mezza. Velocità tra 12 e 3. Pressione 90-120 mm. Hg. Eccitabilità notevole in principio, nulla nella fine. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 270. Dopo, gr. 310. Tessuto osseo gr. 70.

Sangue	Amcidi	{ p. cc. 10,3	NaOH $\frac{1}{10} n$	NH ₃	{ d. cc. 19	H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50} n$
	in 15 cc.	d. " 9,1	" "	in 100 cc.	d. "	" "
Organo	Amcidi	{ p. " 14,7	" "	NH ₃	{ p. " 9	" "
	in gr. 50	d. " 16,1	" "	in gr. 50	d. " 10	" "

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. $55,3 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Aumentano nell'organo aminoacidi per cc. $18,4 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$. Risulta un *deficit* per cc. $36,9 \text{ NaOH } \frac{1}{10} n$.

XII.

Cane maschio, kg. 5,200. — Circolazione con 450 cc. sangue e Ringer. Alanina gr. 3. Durata della circolazione 1 ora e 45 minuti. Velocità tra 14 e 2. Pressione 80-

120 mm. Hg. Eccitabilità notevole in principio; in fine è nulla. Peso dell'arto prima della circolazione gr. 270. Dopo gr. 300. Tessuto osseo gr. 95.

Sangue	Amcidi	{ p. cc. 10 NaOH $\frac{1}{10}$ n	NH ₃	{ d. cc. 3 H ₂ SO ₄ $\frac{1}{50}$ n	Corpi acet. ^{ci}	{ d. cc. 14 I $\frac{1}{10}$ n
	in 15 cc.	{ d. " 8,2 " "	in 100 cc.	in 100 cc.	in 100 cc.	
Organo	Amcidi	{ p. " 16,4 " "	NH ₃	{ p. " 8,7 " "		
	in gr. 50	{ d. " 15,1 " "	in gr. 50	{ d. " 6,2 " "		

Scompaiono nel sangue aminoacidi per cc. 70,4 NaOH $\frac{1}{10}$ n. Diminuiscono nel muscolo per cc. 4,5 NaOH $\frac{1}{10}$ n. Risulta un deficit per cc. 74,9 NaOH $\frac{1}{10}$ n.

*
* *

Dalle riferite esperienze risulta che:

I) facendo circolare aminoacidi sciolti in sangue nel tessuto muscolare funzionante, si avverte una loro diminuzione nel sangue in misura notevolmente superiore a quella osservata nelle analoghe esperienze eseguite sul muscolo in riposo;

II) il fenomeno dell'accumulo di aminoacidi nel tessuto muscolare, che, nelle esperienze con muscolo in riposo, era causa principale della scomparsa degli aminoacidi del sangue, non si presenta nelle esperienze con muscolo funzionante: in alcuni casi, al contrario, si ottenne persino una diminuzione nel contenuto di aminoacidi preesistenti nel tessuto;

III) nelle esperienze eseguite facendo circolare sangue senza aggiunta di aminoacidi in muscolo funzionante, si avvertì spesso una scomparsa percentuale (scarsa in misura assoluta, data la loro quantità limitata) degli aminoacidi contenuti nel sangue e di quelli del tessuto muscolare;

IV) la quantità di NH₃ che si rinviene nel sangue dopo la circolazione, è assai variabile nelle diverse esperienze, senza che però si possano tali oscillazioni mettere in rapporto con un corrispondente comportamento degli aminoacidi: nel senso che ad una maggiore scomparsa di aminoacidi corrisponda sempre, ed in eguale misura, una maggiore quantità di NH₃;

V) ancor più variabile è il risultato ottenuto nelle nostre ricerche sulla formazione di corpi acetici: nelle esperienze con aminoacidi circolanti essa si mantenne fra limiti assai larghi: nelle esperienze con solo sangue fu sempre scarsissima.

Questo risultato merita una speciale menzione, perchè anzitutto ci dimostra che anche il tessuto muscolare, contrariamente all'affermazione dell'Emden, è capace di formare corpi acetici ed in notevolissima misura. Ed ancora dimostra che anche l'alanina, la quale, secondo alcune ricerche dell'Emden sul fegato, sarebbe inibitrice della produzione di acetone, può essere invece origine di tale sostanza.

Rispetto poi a quei casi nei quali, pur avendosi una notevole scomparsa di aminoacidi nel sangue, non si ritrova una corrispondente quantità di acetone, una spiegazione può essere data dal fatto che il tessuto muscolare distrugge l'acetone stesso, come fu dimostrato dalle ricerche dell'Embden.

Comparando le cifre dell' NH_3 e quelle dell'acetone allo scopo di determinare il meccanesimo della scomparsa degli aminoacidi, si osserva, in qualche caso, che, di fronte ad una notevole quantità di acetone, la quantità rinvenuta di NH_3 è piuttosto scarsa, inferiore a quella che teoricamente era da attendersi, ammettendo che NH_3 ed acetone abbiano esclusivamente origine della scomposizione degli aminoacidi mancanti.

Tanto più saliente appare il *deficit* sull' NH_3 attesa, in quantochè la quantità di acetone, che abbiamo pur trovata superiore a quella dell' NH_3 , era suscettibile, come già si è detto, di essere diminuita per processi di ossidazione.

Ma il quesito è assai più complesso di quanto non appaia a prima vista: altri fattori possono intervenire a complicare la disamina del fenomeno. Come ad esempio la possibilità che l'acetone abbia avuto origine da altre sostanze preesistenti nel muscolo (glicogeno-acidi grassi), e che l'aminoacido agevoli la formazione dell'acetone per un'azione simile a quella dei catalizzatori.

Lasciando che ulteriori ricerche chiariscano se effettivamente, come appare più probabile dai nostri risultati, la scomparsa degli aminoacidi sia dovuta, almeno per la maggior parte, ad un processo di combustione, e non a processi sintetici, un fenomeno molto importante emerge dalle presenti ricerche. Ed è, che, con l'attività funzionale il tessuto muscolare esalta profondamente la capacità di sottrarre gli aminoacidi circolanti nel sangue, allo scopo non di saturarsene, ma di utilizzarli per i processi del proprio metabolismo.

Fenomeno questo, la cui importanza appare tanto più manifesta, allo stato in cui presentemente si trova lo studio del ricambio delle sostanze proteiche in rapporto alla funzione del tessuto muscolare.

E. M.